Postverlagsort Dresden

BAND 94 FEBRUAR 1941 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F. (Prag), Der Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. I. Historische Grundlagen 137

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Kgl. Ung. Horthy-Miklos-Universität, Szeged (Ungarn) (Dir.: Prof. Dr. P. Fröhlich).

Fröhlich, P., und **L. Gombay** (Szeged, Ungarn), Die negativ polarisierte Emission der Gelatine-Farbstoffphosphore (mit 5 Abb.) 147

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Kgl. Ung. Horthy-Miklos-Universität, Szeged (Ungarn) (Dir.: Prof. Dr. P. Fröhlich).

Mischung, H. (Szeged, Ungarn), Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphore und das Beersche Gesetz (mit 3 Abb.) . 153

Metcalf, W. V. (Clinton, N. Y., U. S. A.), Über die Theorien des osmotischen Druckes 157

Aus dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst.

Boedeker, K. (Frankfurt a. M.-Höchst), Lösungen mit anomaler Zähigkeit 161

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Grüning, W. (Würzburg), Beobachtungen über die Scherelastizität an der Oberfläche von Suspensionen und Solen, insbesondere von Fibrinogenlösungen (mit 8 Abb.) . . 164

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo. (Leipzig), Weiteres über die A. K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole (mit 12 Abb.) 169

Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik, Jena.

Lüppo-Cramer, H. (Jena), Chemisch erzeugte Keime im Jodsilber (mit 2 Abb.) 184

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Elöd, E., u. **Th. Schachowskoy** (z. Z. Heidelberg), Über die Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Kollagensubstanz. (Zur Kenntnis der mineralischen Gerbung.) (mit 5 Abb.) 188

Haller, R. (Riehen bei Basel, Schweiz), Weitere Beiträge zur Kenntnis des Kongorubin (mit 1 Abb.) 199

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Schmidt, W. J. (Gießen), Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. II. Teil (mit 36 Abb.) 203

Referate:

Bericht über die Hauptvorträge der Arbeitstagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure am 16. 1. 41 in Berlin 227

I. Grenzschichtforschung 229
II. Film- und Fadenforschung 230
III. Kolloidforschung 231
IV. Methoden, Apparate und Analyse 231
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 232
VI. Biochemie und Medizin 232
VII. Technische Kolloidforschung 235

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G. M. Schwab-Athen. Zweiter Band: Katalyse in Lösungen. Bearbeitet von J. W. Baker, R. P. Bell, P. Chovin, Ch. Dufraisse, M. Kilpatrick, O. Reitz, E. Rothstein, H. Schmid 242

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. E. Bamann und Prof. Dr. K. Myrbäck. Lieferung 5 242

Bavink, B., Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie. 6. neubearbeitete und erweiterte Aufl. 242

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. Neu bearbeitet und neu herausgegeben von Prof. Dr. H. Reihlen. 11. durchgesehene und verbesserte Aufl. 243

Biltz, H., und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen. 3. Aufl. 243

Handbuch der chemisch-technischen Apparate. Maschinelle Hilfsmittel und Werkstoffe. Herausgegeben von A. J. Kieser. Lieferung 16/17 (u. nachträgliche Besprechung der Lieferungen 10/11) 243

Patent-Teil

Waeser, Dr.-Ing. B. (Strausberg bei Berlin), Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel (Schluß) . . 243

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Samec, M., Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung.

Angelescu, E., und T. Manolescu, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VI.

Scheele, W., L. Steinke und I. Avisiers, Die Viskositätsverhältnisse in den konzentrierteren Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd.

Hedvall, J. A., P. Wallgren und S. Månsson, Über einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Kadmiumjodid.

Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Manegold, E., und W. Petzoldt, Über Kunststoffe $I/_1$.

Takei, M., und H. Erbring, Dielektrische Untersuchungen an Acetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Witzmann, H., Theoretische Grundlagen der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Aerosolfiltration.

Elöd, E., Th. Schachowskoy und H. Pfeifer, Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Cr-III durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen.

Elöd, E., Th. Schachowskoy und Th. de Ch. Meyer, Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart von einigen polaren bzw. ionogenen Gruppen.

Brieghel-Müller, A., Über Filtrationsuntersuchungen, II.

Haller, R., Über hydrokolloide Zellulose und Zellulosehydrosole.

Hüttig, G. F., Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik. II. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

Karaoglanov, Z., Chemische Reaktionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen.

Kruyt, H. R., und I. G. Vogel, Über das Goldsol. II. Kettenbildung im elektrischen Wechselstromfelde.

Thiel, A., Osmotischer Druck und Membranwirkung.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Mühlberg, G., Beiträge zur Kenntnis des Korrosionsschutzes durch Anstrichfilme.

Berg, S., Untersuchungen über Teilchengrößen-Verteilung.

Votteler, H., Glanzbestimmung als Kriterium für den Ablauf einer Filmbildung von Harzen und harzartigen Stoffen (Nitrozellulose).

Snellmann und Björnstähl, Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung, I.

Snellmann und Björnstähl, Strömungsdoppelbrechungen bei einigen Pektinen, II.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatl. Jedes Heft ist etwa 6–8 Bogen stark: ca. 25 Bogen = ca. 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

94. Band Februar 1941 Heft 2

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Der Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

I. Historische Grundlagen.

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 23. Dezember 1940)

Für die Alchimisten gab es kaum eine Aufgabe, deren erfolgreicher Lösung irgendein Naturgesetz sein „Unmöglich!" entgegengestellt hätte. Da der Nutzen und die Anwendung sich immer nur an Erfolge knüpfen ließen und die nebenher laufenden, an sich recht zahlreichen Mißerfolge, nur nutzlos und besser ganz zu verschweigen waren, so konnte die Welt durch das naturwissenschaftliche Experiment stets nur eine Erweiterung und Bereicherung, niemals aber eine Einschränkung in ihren Möglichkeiten erfahren. Der Optimismus, durch chemische Zauberei die materielle Welt beherrschen und nach menschlichem Belieben erschaffen und vernichten zu können, fand einen guten Nährboden. Eine geteilte Betrachtung der unbelebten Natur, etwa nach physikalischen, chemischen, mineralogischen und anderen Gesichtspunkten, hätte als Versuch zur Errichtung widernatürlicher Grenzen innerhalb einer durch die mannigfaltigsten Kausalitätsbeziehungen geschlossenen Einheit abgelehnt werden müssen.

Der Wendepunkt in dieser Entwicklung ist durch den in der Renaissance und deren Folgezeiten entstandenen Kritizismus veranlaßt worden. Nicht als ob man den Glauben an die Möglichkeit einer Beherrschung der Natur verloren hätte. Im Gegenteil! Ist es doch bezeichnend, daß der Vorkämpfer dieser neuen Richtung, der englische Philosoph Francis Bacon[1]) glaubte, seine neuen Ideen dadurch am wirksamsten durchzusetzen, daß er dem damals an den Anfängen der englischen Weltherrschaft stehenden König Jakob I. als Lohn für die Förderung seiner naturwissenschaftlichen Methoden auch eine weitgehende Herrschaft über die Natur, „das Königreich des Menschen", versprach. Man müsse aber in der Naturforschung alle aus Glauben, Aberglauben, Romantik und jeder gefühlsmäßigen Einstellung entspringenden Betrachtungsweisen beiseite lassen und die Dinge auf der Grundlage klarer Experimente so betrachten, wie sie wirklich sind, um dann mit dem nüchternen Verstand die Schlüsse daraus zu ziehen. Zur besseren Erfassung des gesamten Gebietes des menschlichen Wissens wurde dieses in einzelne Wissenschaften aufgeteilt und jeder Wissenschaft ihre Grenzen und Methoden zugewiesen.

Eine solche nüchterne, aber klare und von allen falschen Illusionen befreite Forschung mußte bald zu der Erkenntnis kommen, daß viele Dinge sich nicht verwirklichen lassen, welche bis dahin als durchaus möglich galten. In die Chemie tritt die Erkenntnis solcher Unmöglichkeiten erstmalig in bahnbrechender Weise mit Robert Boyle[2]) ein. Es ist unmöglich, gewisse Stoffe in einfachere Stoffe zu zerlegen, es ist aber auch unmöglich, sie ineinander überzuführen oder einem Stoff eine beliebige Kombination von Eigenschaften zu verleihen. Es folgen dann später die Erkenntnisse über die Unmöglichkeit, bei chemischen Vorgängen Masse zu schaffen oder zu vernichten, chemische Verbindungen in irgendeinem beliebigen Mischungsverhältnis darzustellen und noch sonst so manches, was unmöglich ist. Und wenn auch alle diese Gesetze Einschränkungen über das den Menschen Erreichbare darstellen, so sind sie dafür nicht nur im schlechten, sondern auch im guten Sinne um so sicherer, und sie haben das solide Fundament geliefert, auf welchem sich die moderne Chemie seit ihrer Begründung aufbaut. Dem Bestreben, eine klare, eindeutige Abgrenzung gegen die benachbarten Wissensgebiete zu erreichen, wurde gelegentlich auch so Rechnung getragen, daß das betreffende Gebiet nur gerade soweit reichte, als irgendeiner der Fundamentalsätze Gültigkeit hatte. Das war nicht nur ein bequemer, sondern auch ein für den geschichtlichen Werdegang fruchtbarer und notwendiger Reinigungsprozeß. Dadurch wurden aus der Chemie all die Dinge ausgeschieden, welche sich einer einheitlichen Gesetzmäßigkeit und Systematik nicht fügen wollten. So wurde es möglich, aus der unermeßlichen Fülle der materiellen Erscheinungen als „reine" Chemie ein Gebiet herauszuschälen, in welches Ordnung und

[1]) Francis Bacon, Von dem Wachstum und dem Fortschritt der Wissenschaften (1605); Novum Organon (1620).

[2]) Robert Boyle, Der skeptische Chemiker, 1661. (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 229) (Leipzig 1929).

Gesetz zu bringen eher bewältigbar erschien. Der so betretene Weg hat in der Tat zur Schaffung der klassischen Grundlagen der Chemie und zu einer befriedigenden Einordnung einer Unzahl von Stoffen und Reaktionen geführt. Es blieb nur zuweilen die Frage offen, in welchem Wissensgebiete die Gegenstände, welche aus der Chemie nur wegen ihrer andersartigen Gesetzmäßigkeit ausgeschieden wurden, nun eigentlich ihr Unterkommen finden sollen.

Ihren größten Erfolg, aber auch ihre äußerste Grenze hat diese Entwicklung der Chemie damals erreicht, als C. L. Berthollet[3]) in seinem berühmten historischen Streit gegen J. L. Proust[4]), J. Dalton[5]), W. H. Wollaston[6]) und anderen von seinen Zeitgenossen ins Unrecht gesetzt wurde. Berthollet stellte den Leitsatz auf, daß die prozentuale Zusammensetzung einer aus zwei Komponenten entstehenden Verbindung — je nach den physikalischen Umständen, insbesondere der Temperatur und vor allem je nach den Mengenverhältnissen der bei der Bildung der Verbindung vorhandenen Komponenten — in einer kontinuierlich veränderlichen Weise verschieden sein muß. Er erläuterte diesen Satz an den Verhältnissen, wie sie unter anderen an den Lösungen, Gläsern und Legierungen angetroffen werden. Demgegenüber vertraten Proust und Dalton, aber auch vor ihnen bereits der Deutsche J. B. Richter, die Anschauung, daß eine jede Verbindung durch ein bestimmtes, ihr charakteristisches, von den bei der Bildung zur Verfügung stehenden Mengenverhältnissen und den sonstigen Umständen unabhängiges Gewichtsverhältnis der Komponenten ausgezeichnet ist. Die Verbindungen, welche diese Forscher untersuchten und an denen die Richtigkeit ihrer Ansichten bewiesen wurde, waren unter anderem Oxyde, Sulfide, feste Salze, Sumpfgas und ölbildendes Gas. Vor allem durch die experimentellen Untersuchungen W. H. Wollaston's hat dieses Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse seine, gleichfalls dem Dalton'schen Gedankenkreise liegende Erweiterung zu dem Gesetz der konstanten und multiplen Verbindungsverhältnisse erfahren.

Es lag durchaus im Sinne der damaligen Entwicklungsrichtung, daß den Anschauungen Dalton's und Proust's recht gegeben, und daß der Vorstellungskreis Berthollet's in Unrecht gesetzt wurde. Die Argumentation bei dieser Entscheidung, die nach dem ganzen Sachverhalt keineswegs einfach und eindeutig zu erwarten wäre, läßt sich auf folgende lapidare Form bringen: In der Chemie gilt das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Alle die Tatsachen, welche sich diesem Gesetz nicht fügen, gehören nicht zu dem Forschungsgebiet der Chemie. Diese Verbannung aus der Chemie traf vor allem auch alle Lösungen, trotzdem sie es gerade sind, mit denen der Chemiker es fraglos am häufigsten zu tun hat. Gleichzeitig wurde für solche Vereinigungen, welche sich nicht dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen fügen wollten, die Bezeichnung „Chemische Verbindung" verboten. Ein solches Vorgehen, die zweifellos vorhandenen großen Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen, erinnert in bezug auf Kühnheit, Originalität, aber auch Gewalttätigkeit an die Art, wie das Problem des Gordischen Knotens durch Alexander den Großen gelöst wurde.

Damit war die Chemie nun endgültig in sich abgeschlossen und durch die am schwersten anfechtbaren Mauern, über die eine Wissenschaft verfügt, nämlich die einer definitionsgemäßen Festlegung, „gegen das Eindringen unordentlicher, die chemischen Gesetze nicht respektierender Erscheinungen und Stoffe gesichert". Unter diesem starken Schutze konnte sich die Chemie ruhig und folgerichtig in die Breite und in die Tiefe entwickeln.

Eine jede Generation muß sich ihre Geschichtsbücher von neuem schreiben. Wir Heutigen werden den Weg, den unsere chemischen Ahnen vor etwa 140 Jahren mit der größten Entschiedenheit beschritten haben, bejahen und bewundern. Trotzdem ist uns der scharfe Trennungsstrich, mit dem sich damals die Chemie von den übrigen Wissenschaften absonderte, keineswegs eine Grenzmauer, sondern eine Brücke, auf welcher die eigentlichen faßbaren Wirklichkeiten liegen, wohingegen die auf den beiden entgegengesetzten Brückenenden liegende reine Chemie bzw. die klassische Wärmelehre nur die beiden, in exakter Weise gar nicht verwirklichbaren Grenzfälle bedeuten. Die reine Chemie befaßt sich mit den Auswirkungen der gerichteten chemischen Kräfte, welche bestrebt sind, die einzelnen Atome in eine gesetzmäßige, streng periodisch

---

[3]) Claude Louis Berthollet, Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft, 1801. (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 74) (Leipzig 1896). — Essai de statique chimique, I. 1803.

[4]) Joseph Louis Proust, Ann. Chim. **32**, 30 (1799); J. Chim. physique **59**, 328 (1804); **63**, 369, 438 (1806); **79**, 342 (1814).

[5]) John Dalton, Ein neues System der chemischen Philosophie, 1808—1827. (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 3) (Leipzig 1921).

[6]) William Hyde Wollaston, Über übersaure und untersaure Salze, 1808. (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 3) (Leipzig 1921).

sich wiederholende, räumlich-gittermäßige Anordnung zu bringen; würden diese Kräfte nicht in ihrem Wirken gestört sein, so müßte auf einer solchen Grundlage stets auf ein Atom der einen Atomart die gleiche Anzahl (oder ein einfaches ganzzahliges Vielfaches von dieser) der anderen Atomart entfallen, und es würde daraus das strenge Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen folgen. — Die andere, aus der Betrachtung der reinen Chemie möglichst weitgehend eliminierte, aber dennoch gleichfalls auf die Atome wirkende Art von Kräften ist diejenige, welche die Ursache der Wärmebewegung der Atome darstellt. Sind diese Kräfte im Vergleich zu den chemischen Kräften sehr groß, so daß die letzteren praktisch nicht in Betracht kommen, so stellen sie in bezug auf Richtung, Größe und Angriffspunkt regellos wirkende Kräfte dar, die ein völliges Auseinanderfliegen der Atome im Raume bewirken, so wie es bei einer Vergasung mit vollständiger thermischer Dissoziation der Gasmoleküle in Erscheinung tritt. — Die Wirklichkeit stellt immer eine Überlagerung beider Erscheinungen dar; dort, wo die chemischen Kräfte, trotz der die Ordnung störenden Wärmeenergie zur Bildung eines geordnet zusammengefügten Aggregates ausreichen, wird die Wärmeenergie als eine periodische Schwingung um eine konstante Ruhelage zur Auswirkung kommen. Bei der Verschiedenartigkeit der auch bei konstanter Temperatur auf die Atome wirkenden Impulse, muß es auf alle Fälle — wenn auch in extremen Fällen nur sehr wenige — Einwirkungen geben, die so groß sind, daß sie das betreffende Atom aus seiner Gleichgewichtslage herausschleudern, dieses heimatlos zwischen den gittermäßig geordneten Atomen umherirrt, bis es wieder eine Gleichgewichtslage findet; in einem solchen Aggregat wird aber im allgemeinen die Anzahl der an ihm teilnehmenden verschiedenen Atomarten untereinander nicht streng im Verhältnis ganzer Zahlen stehen können. So werden die wirklich der Untersuchung zugänglichen festen kristallisierten Systeme stets ein Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der nach Erfüllung der strengsten Stöchiometrie strebenden chemischen Kräfte einerseits und der keinerlei chemische Unterschiede und damit auch keine konstanten Verhältnisse kennenden Wärmekräfte andererseits darstellen. Nur dort, wo keine Wärmekräfte vorhanden sind, also bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt bzw. in dessen nächster Nähe ist das Bereich der reinen Chemie und damit auch das des streng exakten Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen. Und nur dort, wo die Wärmekräfte so groß sind, daß die chemischen Kräfte ihnen gegenüber nicht mehr in Betracht kommen, also bei sehr hohen Temperaturen und starken Verdünnungen, werden die idealen Grenzgesetze einer chemiefreien Physik bestehen; die reale Welt wird stets ein Gleichgewicht, ein Mittelding zwischen diesen beiden Extremen — reine Chemie auf der einen Seite, klassische Kinetik der Gase auf der anderen Seite — bleiben. Dies müßte etwa die heutige Ausgangsstellung sein, von der aus die Meinungsverschiedenheiten zwischen Berthollet und Proust bzw. dessen Anhängern zu beurteilen wären, und das heutige Urteil könnte nur auf einen ehrlichen Ausgleich zwischen den streitenden Parteien lauten.

In der Geschichte der Wärmelehre gab es niemals eine derartige Kontroverse, obgleich die Voraussetzungen hierfür grundsätzlich ebenso gegeben waren, wie in der Chemie. Man hat dort das ideale Boyle-Gay-Lussac'sche Gasgesetz oder den klassischen Ansatz der kinetischen Gastheorie, welcher nur die Wärmebewegung der Gasmoleküle unter Vernachlässigung der chemischen Attraktionskräfte betrachtet, sehr bald als einen idealen Grenzfall formuliert, von dem das Verhalten der realen Gase mehr oder minder stark abweicht. Man hat aber keineswegs solche Systeme, bei welchen die chemischen Anziehungskräfte merklich in Erscheinung treten, als störend für die schönen einfachen Gesetzmäßigkeiten empfunden und sie — etwa dem Beispiel der Chemie folgend — aus dem zu behandelnden Wissensgebiet verbannt. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen war ja hier tatsächlich auch nicht so groß, daß nur eine brutale Absonderung aller unerwünschten Ausnahmen erst die zu behandelnde Materie bewältigbar gemacht hätte. Die zusätzlichen chemischen Anziehungskräfte wurden in die Theorie mit einbezogen, das Boyle-Gay-Lussac'sche Gasgesetz wurde zu der van der Waals'schen Gleichung erweitert und auf dem Wege über die realen Gase wurden auch die Flüssigkeiten erfaßt, ja auf dem Wege über die osmotischen Gesetze auch die Lösungen und sogar die festen Stoffe — insofern wenigstens eine der an dem Aufbau beteiligten Komponenten eine hinreichende thermische Beweglichkeit besitzt. Die Physik, insbesondere die Wärmelehre, hat in einer folgerichtigen Entwicklung ohne Kampf und ohne Umbruch von ihren chemiefreien Grenzgesetzen aus die Verbindungsbrücke zu der reinen Chemie zu bauen begonnen.

Viel größer und grundsätzlicherer Natur waren die Widerstände, welche sich umgekehrt einem Ausbau des als reine Chemie zusammen-

gefaßten Grenzgebietes in der Richtung zu den reinen Wärmeerscheinungen entgegenstellten. Ein dem Vorgehen der Physik analoger Vorgang wäre es gewesen, wenn man hier diejenigen Gesetze, welche ein von der Wärmebewegung ungestörtes Wirken der chemischen Kräfte zur Voraussetzung haben, als ideale Grenzfälle betrachtet hätte. In diesem Sinne wäre es nur folgerichtig gewesen, wenn man auch die Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen, den eigentlichen Grundpfeiler der reinen Chemie, als idealen, in strenger Weise gar nicht realisierbaren Grenzfall angesehen hätte. Indessen konnte und durfte die Zeit, welche dieses Gesetz aufgestellt hatte und auch noch eine lange Folgezeit eine solche, heute — auch nur vielleicht — anerkannte[7]), Deutung nicht geben. Ganz abgesehen davon, daß die Zahl der bekannten Stoffe, für welches dieses Gesetz innerhalb des experimentellen Fehlers seine Gültigkeit hatte, groß war und täglich größer wurde, bildeten diese Stoffe den eigentlichen Inhalt der Chemie, und bevor die Beweise für die Existenz der atomistischen Struktur der Materie erbracht waren, konnte für den Chemiker nur die exakte Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen die Annahme einer Existenz von Atomen und Molekülen rechtfertigen. Eine nur näherungsweise Gültigkeit dieses Gesetzes, womöglich mit allen kontinuierlichen Übergängen bis zur völligen Ungültigkeit, hätte einen Rückschlag in jenes Chaos bedeutet, das schon vorher in einer unentwirrbaren Verknüpfung chemischer und physikalischer Erscheinungen bestand. Eine strenge übergangslose Scheidung in chemische Verbindungen („Daltoniden") und nicht-chemische Vereinigungen („Bertholliden") lag damals eindeutig im Interesse des weiteren Fortschrittes.

So stehen mehr als die ersten sechs Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts im Zeichen einer Eroberung der reinen Chemie und eines bis zur schroffen Abweisung gehenden Mißtrauens gegen die Notwendigkeiten, auch von dieser Seite aus den Übergang zu den nicht oder nicht streng stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen zu bauen. Niemals vorher oder nachher gab es eine so strenge Scheidung in Chemie und Physik. Die reservierte Haltung der Chemie gegenüber der Physik beschränkte sich nicht nur auf die physikalischen Methoden des Denkens, sondern auch auf diejenigen des Experimentierens. Eine Ausnahmestellung nahm die Verwendung der Waage in der Chemie ein; dadurch, daß die Waage des Physikers bereits durch Lavoisier bei chemischen Fragen zu Rate gezogen wurde, konnte das Gesetz der Erhaltung der Masse aufgestellt und damit das Zeitalter der modernen quantitativen Chemie begründet werden. Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen war eine weitere Frucht des Arbeitens mit der Waage seitens des Chemikers; sie war das Requisit, das an der Wiege der reinen Chemie stand und auch weiterhin das unentbehrlichste Hilfsmittel blieb. Der Anwendung anderer physikalischer Untersuchungsmethoden wurde ein Zögern, ja selbst ein bewußter Widerstand entgegengestellt. Und dennoch — die markantesten Wendepunkte in der Entwicklungsgeschichte der Chemie liegen dort, wo — durch den Widerstand der Chemiker oft reichlich verzögert — eine physikalische Untersuchungsmethode erstmalig breiten Eingang in die Chemie fand. In experimenteller Hinsicht wäre da zuerst zu nennen die Spektralanalyse (1860) und später dann die Messung der bei den chemischen Reaktionen auftretenden Wärmetönungen, die Bestimmung der Dampfdrucke, Gefrier- und Siedepunkte sowie der elektrischen Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, die Konstitutionsbestimmungen mit Hilfe der Röntgen- und Elektronenstrahlen sowie des Raman-Spektrums und so manches andere. Dadurch wurden auch die Denkmittel erweitert; das Massenwirkungsgesetz, die Definition der chemischen Affinität als maximale Arbeitsfähigkeit, die Ionentheorie, die Gesetze über den Ablauf von Reaktionen zwischen gasförmigen Stoffen, die modellmäßigen Vorstellungen über den Bau von Atomen, Molekülen und Kristallen — diese Aufzählung mag einige Anhaltspunkte dazu geben. Mit dieser nun nicht mehr aufzuhaltenden Entwicklung trat in die Abgeschlossenheit der reinen Chemie eine Unruhe ein. Dadurch, daß diese neuen Erweiterungen zu einem als „physikalische Chemie" bezeichneten Sondergebiete zusammengefaßt wurden, gelang es noch ein letztes Mal, die reine Chemie vor solchen, die chemischen Grundlagen störenden Einverleibungen zu bewahren. Allmählich mußte sich aber auch dieses Verhältnis wandeln; die physikalische Chemie von heute wurde stets die reine Chemie von morgen. Und wenn in Forschung und Lehre auch jetzt noch zwischen reiner Chemie und physikalischer Chemie weiter unterschieden wird, so entspricht dies einem unbestreitbaren Bedürfnis, das aber nicht mehr durch das Vorliegen zweier verschiedener Wissensgebiete begründet werden kann.

[7]) Vgl. z. B. W. Klemm, Angew. Chem. **50**, 524 (1937); Chem. Zbl. **1937** II, 1933. — G. F. Hüttig, Hochschulwissen **4**, 261—266, 317—322, 365—370 (Warnsdorf 1927); Chem. Zbl. **1927** II, 1925.

Die physikalische Chemie mit ihren größeren inneren Freiheiten beschränkte ihre Untersuchungen keineswegs nur auf die Daltoniden. Eines der von ihr bevorzugten Gebiete waren die Lösungen, namentlich von Salzen, Säuren und Laugen in Wasser; an den Gesetzmäßigkeiten, nach denen chemische Verbindungen in Lösung gehen und sich aus diesen abscheiden, konnte auch die reine Chemie nicht achtlos vorbeigehen. Es ist das Verdienst von Wilhelm Ostwald und F. Wald, erstmalig mit voller Klarheit auszusprechen, daß eine verschiedene Beurteilung der chemischen Verbindungen und Lösungen wesentlich eine Sache der Definition ist. Hier sind die beiden extremsten und damals auch experimentell und theoretisch am besten festgelegten Fälle zum Vergleich gekommen: die praktisch nur von den ordnenden chemischen Kräften bestimmten chemischen Verbindungen einerseits und die fast ausschließlich von der regellosen Wärmebewegung in ihrer osmotischen Gesetzmäßigkeit bedingten Lösungen anderseits. Für das große Gebiet, welches die kontinuierliche Reihe der zwischen beiden Extremen liegenden Übergangsmöglichkeiten umfaßt, lag damals nur ein wenig geordnetes und gesichtetes Beobachtungsmaterial vor. Obgleich die Beschäftigung mit diesen Dingen sich anscheinend zwanglos in den Aufgabenkreis der neu erstandenen physikalischen Chemie eingefügt hätte, so erfolgte ihre Untersuchung doch recht unabhängig und abseits von dem großen Strom der physikalischen Chemie. Einem sicheren Instinkt bezüglich der Besonderheiten dieses Gebietes folgend, trat hier ein in der Entwicklung recht weitgehend selbständiger Wissenschaftszweig auf, dem später[8]) der Name Kolloidchemie gegeben wurde.

Dieser so umschriebenen Kolloidchemie fiel und fällt fraglos ein Großteil der realen chemischen Zustände und Vorgänge zu. Die Kolloidchemie hat selbst in den Zeiten, wo sie sich zwecks störungsfreierer Erfassung ihrer Gesetzmäßigkeiten engere Grenzen setzte, gegenüber der Aufnahme neuerer Gebiete als sehr duldsam erwiesen — im Gegensatz zu der reinen Chemie. Zuweilen wurde ihr Boden die gemeinsame Heimstätte von sehr verschiedenartigen neuen Gebieten, an denen man manchmal kaum eine weitergehende Zusammengehörigkeit feststellen konnte, als daß sie nicht in die reine Chemie, aber auch nicht recht in die klassische physikalische Chemie hereinpaßten; fast immer stellte sich in solchen Fällen früher oder später auch eine Gemeinsamkeit der tiefer liegenden Grundlagen heraus. Welches sind nun die Besonderheiten der kolloidchemischen Wissenschaft und wie ist ihr Werdegang?

Die Erscheinungen der Allotropie mußten von der reinen Chemie in ihrem Bereiche geduldet werden, wenn man auch dort mit ihnen zunächst nicht viel anzufangen wußte. Daß Diamant und Kohle in gleicher Weise zu Kohlendioxyd verbrennen, war eine schon seit Lavoisier bekannte Tatsache, die schwerlich als nicht in die Chemie gehörig bezeichnet werden konnte. Keineswegs so leicht fand man sich mit der späteren Entdeckung der Isomerie-Erscheinungen ab. Daß zwei in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften gänzlich verschiedene Stoffe die gleiche analytische Zusammensetzung haben sollten, war für das eindeutige Lehrgebäude der Chemie eine harte Zumutung. Als das von Liebig entdeckte knallsaure Silber und das von Wöhler entdeckte zyansaure Silber die gleiche analytische Zusammensetzung zeigten, konnte man zunächst an nichts anderes als einen analytischen Fehler glauben. Da es sich aber hier um Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen handelte, so war ihre Zugehörigkeit zur Chemie unzweifelhaft, und die Isomerielehre wurde in der Folgezeit eines der fruchtbarsten Prinzipien der organischen Chemie.

Die Entdeckung der ersten Isomeren fällt um das Jahr 1825. Rund 35 Jahre später wird die Chemie durch weitere neuartige Isomerieerscheinungen beunruhigt. Es handelt sich um Erscheinungen, welche schon früher durch den Deutschen J. B. Richter, den Italiener Selmi und auch manchen anderen beobachtet wurden, mit denen sich aber auseinanderzusetzen die Chemie erst seit den Arbeiten Graham's[9]) gezwungen war. Graham berichtet in dieser Arbeit von Substanzen, „welche durch ihre Unfähigkeit, den kristallinischen Zustand anzunehmen, charakterisiert sind", wozu z. B. Hydrate der Kieselsäure, Tonerde u. a. gehören. Er nennt die in diesem Zustand befindlichen Körper „Kolloidsubstanzen". „Dem Kolloidalsein ist das Kristallinischsein entgegengesetzt." „Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molekularstruktur beruhende." Als

[8]) Der Ausdruck „Kolloidchemie" ist erstmalig von W. Biltz in seiner Abhandlung „Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe", Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1116 (1904) Zeile 13/14, gebraucht worden.

[9]) Thomas Graham, vgl. z. B. Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse. Ann. Chem. Pharmacie **121**, 1—77 (1862). (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 179) (Leipzig 1911).

einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen eigen ist, wird ein sehr geringes Diffusionsvermögen genannt, eine äußerst schwache Kraft sich in Lösung zu halten und ein gallertartiger Zustand ihrer Hydrate, wobei „die Weichheit der gallertartigen Kolloidsubstanzen einen Übergang zum Flüssigsein" vermittelt. „Eine andere und wesentliche Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Kolloidsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist oder mit einer übersättigten Salzlösung." „Der Kolloidzustand ist in der Tat ein dynamischer Zustand der Materie, während der kristallinische der statische ist. Der Kolloidsubstanz wohnt Tätigkeit (Energia) inne." Bei den Veränderungen, welchen diese Substanzen immer unterliegen, wird Wärme (Wärmestoff) abgegeben. Der beobachtete Wärmeverlust wird für die beobachteten Eigenschaftsänderungen die nötige Erklärung geben, wenn man annimmt, daß die Wärme so gut wie die wägbaren Elemente ein Bestandteil der Körper sein kann. Da hiernach z. B. Chromoxyd im löslichen Zustand mehr gebundene Wärme als im unlöslichen enthält, so kann es in jenem Zustand als ein höheres Kalorid angesehen werden, und es können sich hier Verbindungen in mehreren Verhältnissen ebensogut wie bei wägbaren Stoffen zeigen, es können Kalorüre und Kaloride so gut wie Chlorüre und Chloride existieren. Die Wärme ist ein wirklicher Bestandteil des Körpers, der die Eigenschaften desselben beträchtlich modifizieren kann. — Dies sind etwa die wichtigsten Leitsätze, welche Graham für die neue Stoffklasse, nämlich den Verbindungen bekannter und anerkannter chemischer Stoffe mit Wärme, aufstellt.

Die Isomerieerscheinungen hat die reine Chemie seinerzeit in ihr Lehrgebäude aufgenommen — zuerst abwartend und zögernd, dann mit wachsender Begeisterung. Die seit Graham nun nicht mehr zu übersehenden neuen Stoffklassen konnten auf keine Aufnahme hoffen — die reine Chemie verschloß ihnen ihre Türen, und sie mußten, insoweit ihre Erforschung überhaupt erwünscht schien, ein außerhalb der reinen Chemie liegendes Sondergebiet begründen, für welches eben der Name Kolloidchemie gewählt wurde. Fraglos hat Graham einen sehr diplomatischen Schachzug getan, um diese neuen Gebilde gewissermaßen „chemiefähig" zu machen; er stellte diese Stoffe als chemische Additionsverbindungen hin, von denen die eine Komponente stets eine bereits früher gut bekannte chemische Verbindung war, wohingegen die andere Komponente aus Wärme oder allgemein aus Energie bestand; daß hierbei der gewichtslosen Wärme gewissermaßen die gleiche Rolle wie einem chemischen Element zukam, dies mochte wohl dem Chemiker etwas ungewohnt erscheinen; dafür wurde aber auch bei diesen Vereinigungen die Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen in Aussicht gestellt („Kaloride" und „Kalorüre") und nur dies dürfte doch eigentlich bei der Prüfung über die Aufnahme in die Chemie maßgebend sein. Aber auch dieses Argument konnte nicht verfangen, zumal Graham damit wesentlich mehr versprochen hatte, als richtig war. Gewiß unterscheiden sich zwei definierte isomere Verbindungen bei gleichen Temperaturen immer um ein und denselben konstanten Betrag im Wärmeinhalt. Aber ganz abgesehen davon, daß solche thermochemische Daten dem Chemiker (einschließlich Graham) damals weder bekannt noch interessant waren, und daß dies für sich allein auch noch gar nicht das Gesetz der konstanten Proportionen beinhaltet, waren ja die eigentlichen Isomerien auch längst der Chemie einverleibt worden. Die neuen Stoffklassen stellten aber Zustände dar, bei welchen der Stoff und der Wärmeinhalt und vielfach auch die Mengen der an dem Aufbau des Systems beteiligten Komponenten in allen möglichen kontinuierlich variablen Verhältnissen auftreten konnten. Es waren und blieben dies typische Bertholliden, welche in dem Lehrgebäude der Chemie ebensowenig etwas zu suchen hatten wie etwa die Lösungen.

Es erscheint in dem Werdegang der einzelnen Chemiefächer geradezu als historische Notwendigkeit, daß auf die Fülle der beobachteten Einzeltatsachen, mit welcher das Gebiet sein Daseinsrecht anmeldet, eine Periode der Einschränkung und intensiven Bearbeitung eines Teilgebietes unter möglichster Ausschließung aller störenden Erweiterungen folgt. Wir haben dies an der Gesamtheit der Chemie zu Anfang des 19. Jahrhunderts als Beginn des Zeitalters der modernen quantitativen Chemie beobachten können, wir sehen etwa hundert Jahre später auf einem kleineren Gebiet die gleiche Erscheinung in der Kolloidchemie. Damit wird vielleicht der wichtigste Wendepunkt im Leben einer Wissenschaft erreicht.

Die Kolloidchemie beginnt diejenigen Zustände in den Vordergrund zu stellen, bei welchen sie als Ursache des abweichenden Verhaltens von dem normalen Zustand eine weitgehende Zerteilung des Stoffes erkannt hat. Der „Dispersitäts-

grad" und diese mit seinem Anwachsen verbundene Oberflächenvergrößerung werden die leitenden Grundvorstellungen. Die Beschaffenheit und die Vorgänge in den Oberflächen bzw. Phasengrenzflächen, wie etwa die Adsorptionserscheinungen und die Kräfte, welche die einzelnen Partikeln zu Aggregaten zusammenschließen oder zu Lösungen auseinandertreiben, werden zu ihrem wesentlichsten Inhalt. Die viel weitergehende Graham'sche Definition des kolloiden Zustandes wird in dieser Richtung eingegrenzt. Bezeichnungen wie „Dispersoid-Chemie", „Oberflächen-Chemie", „Kapillar-Chemie" oder „Welt der vernachlässigten Dimensionen" treffen bei einer so gearteten Einschränkung durchaus den Nagel auf den Kopf. Die einer solchen Einstellung entsprechende logisch-formale Abgrenzung liegt in der Definition, derzufolge es sich hier um diejenigen Zustände handelt, welche den Übergang zwischen den greifbaren, kompakten Körpern einerseits und der molekularen Verteilung der Materie, wie sie in den echten Lösungen und Gasen vorliegt, andererseits, bilden.

Es liegt hier durchaus wieder eine Analogie zu dem großen Werdegang der reinen Chemie vor, wenn die Kolloidchemie von diesem, dank der Arbeiten von van Bemmelen, Zsigmondy, W. Biltz, Wo. Ostwald und vielen anderen gesicherten Besitzstand aus, sich auch nun die bisher etwas von ihr abseits stehenden und doch unzweifelhaft zu ihr gehörenden Gebiete assimiliert und von einem gemeinsamen Standpunkt aus zu betrachten beginnt.

An der Wiege der Kolloidchemie stand es geschrieben, daß es sich hier um Substanzen handelt, welche unfähig sind, den kristallisierten Zustand anzunehmen, also amorph sind. Freilich gab es Kolloidchemiker, wie P. P. von Weimarn, der schon frühzeitig mit großer Energie dafür eintrat, daß im Gebiete der Kolloidchemie der Satz „Amorphielehre ist Irrlehre" gelte. Die Anwendung der von Laue (1912) angebahnten Untersuchungen chemischer Stoffe mit Hilfe von Röntgenstrahlen haben gezeigt, daß die Amorphie für eine ganze Anzahl der typischsten Vertreter der Kolloidchemie gar nicht zutrifft; so sind beispielsweise die Goldteilchen eines Goldsoles einwandfrei kristallisiert. Die nun nahezu schon drei Jahrzehnte währende Verwendung der Röntgenstrahlen zur Ermittlung der Moleküllagerung hat aber auch gezeigt, daß zwischen dem kristallisierten Zustand, also dem Zustand einer idealen gesetzmäßigen Ordnung, und dem amorphen Zustand, also dem Zustand einer willkürlichen, regellosen Unordnung, die Möglichkeit von kontinuierlichen Übergängen besteht. Der „Ordnungsgrad" der Moleküle innerhalb eines festen Stoffes wird zu einem dem „Dispersitätsgrad" adäquaten Begriff. Die Kolloidchemie ist ebenso die Lehre von denjenigen Übergangszuständen, welche zwischen den kompakten Kristallen und der molekulardispersen Verteilung, wie auch von denjenigen Übergangszuständen, welche zwischen den gesunden fehlerfreien Kristallen und dem amorphen Zustand einschließlich liegen. Für beide Übergangsreihen mögen die Grenzzustände — große gesunde Kristalle einerseits, amorphe, molekulardisperse Gebilde andererseits — als identisch angesprochen werden; die Verbindungswege sind in beiden Fällen völlig verschieden gekennzeichnet.

Noch weniger, als allein durch die Angabe des Dispersitätsgrades eine eindeutige Beschreibung des Systems gegeben ist, ist eine solche eindeutige Bestimmung durch die Angabe des Ordnungsgrades möglich. Die Mannigfaltigkeit, in welcher in manchen Stoffklassen z. B. bei den Metalloxyden gesetzmäßige und ungesetzmäßige Fehler, Leerstellen, Dehnungen und sonstige Abweichungen von dem geordneten Normalzustand auftreten können, dürfte mindestens so groß sein wie die Mannigfaltigkeit so mancher Verbindungsklassen der organischen Chemie. Hier müssen die darüber aufklärenden Untersuchungen von Büssem und diejenigen von R. Fricke genannt werden. Die besondere Beschaffenheit der Gitterbaufehler kann jeweils solche Merkmale haben, daß sie in einem ursächlichen Zusammenhang mit dem Gitter desjenigen festen Stoffes stehen, aus welchem der betrachtete fehlerhafte Kristall entstanden ist (Gedächtnis der Materie, Pseudostrukturen), oder daß sie auch von den sonst bei der Entstehung anwesenden Stoffen, insbesondere auch eines Fremdgases, abhängig ist (Weichensteller-Effekt). Es eröffnet sich die grundsätzliche Möglichkeit, eine bestimmte definierte Verbindung in soviel Spielarten — oder gebrauchen wir getrost hier ausnahmsweise den Ausdruck Isomerien — herzustellen, als es Reaktionen und Katalysatoren dieser Reaktionen gibt; bei welchen der betreffende feste Stoff entsteht. Die Systematik der unter Beteiligung fester Stoffe verlaufenden Reaktionen ist auch die Systematik dieser Vielheit von Isomeriefällen. Wo von einer Verbindung zwei oder mehrere Isomerien vorliegen, ist im allgemeinen unter den betrachteten Verhältnissen bestenfalls nur die eine Isomerieart die stabile, also unbegrenzt lang existenzfähige, wohingegen alle übrigen Isomeriearten mit der Zeit freiwillig, das heißt unter Abgabe ihres Mehrgehaltes an

freier Energie, in jene Zustandsform übergehen müssen. Bei den durch einen geringeren Ordnungsgrad oder hohen Dispersitätsgrad bedingten Isomerieerscheinungen gehört nur der stabile, grob kristalline Zustand in das Interessenbereich der reinen Chemie — vorausgesetzt, daß seine Gitterordnung und damit seine stöchiometrischen Verhältnisse den Ansprüchen der reinen Chemie genügen; die hiervon abweichenden Zustände sind Kolloidchemie. Obgleich die in diesem Absatz vorgenommene Verwendung des Ausdruckes Isomerie seiner ursprünglichen Definition entsprechen könnte, soll er doch auf seine bisherige Anwendung in der reinen Chemie beschränkt bleiben. Für die der Kolloidchemie gehörigen Isomeriezustände hat sich die Bezeichnung „aktive Stoffe" (z. B. aktive Oxyde) bestens bewährt. Sie ist auch durch eine lange Tradition geheiligt, indem z. B. die energiereichere Form des Sauerstoffs, das Ozon, seit seiner Entdeckung auch als aktiver Sauerstoff bezeichnet wurde.

Je nach dem festen Stoff, aus welchem durch chemische Umsetzung der aktive Stoff entstanden ist, sowie nach den sonst bei der Bildungsreaktion anwesenden Fremdstoffen und den übrigen äußeren Umständen ist auch die chemische Charakteristik des erhaltenen aktiven Stoffes verschieden. Ein durch Entwässern von $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ hergestelltes Strontiumchlorid vermag rascher Wasserdampf, ein aus $SrCl_2 \cdot 8\,NH_3$ hergestelltes Strontiumchlorid hingegen rascher Ammoniakgas zu addieren. Ein durch thermische Zersetzung von Aluminiumnitrat bei nicht zu hohen Temperaturen hergestelltes Aluminiumoxyd ist relativ rascher löslich in einer verdünnten Salpetersäure, wohingegen ein durch thermische Zersetzung von basischem Aluminiumazetat entstandenes Aluminiumoxyd verhältnismäßig rascher in Essigsäure löslich ist. Vielleicht noch größer wird die Mannigfaltigkeit der aktiven Zustandsformen, wenn man ihre katalytischen Wirksamkeiten mit in Betracht zieht. Als grobe Regel kann die Angabe dienen, daß ein aktiver fester Stoff dann gegenüber einem zu katalysierenden gasförmigen Substrat optimale katalytische Wirkung erreicht, wenn sich der aktive Stoff innerhalb der Atmosphäre des Substrates gebildet hat. Die Vielgestaltigkeit der katalytischen Wirkung an sich chemisch identischer Stoffe — oder wie man sich auch ausdrückt, die Launenhaftigkeit der Katalysatoren — ist mit der Vielgestaltigkeit der aktiven Zustände kausal eng verknüpft; es sind dies Erscheinungen, welche dem ureigensten Gebiet der Kolloidchemie angehören.

Eine jede freiwillig verlaufende Reaktion mündet schließlich dort, wo die Reaktionsprodukte ihren, unter den angegebenen Bedingungen stabilsten Zustand erreicht haben. Die aktiven Stoffe können niemals das Endziel einer Reaktion sein; sie stellen Zwischenzustände in dem Reaktionsverlauf dar und sind präparativ dort faßbar, wo die Reaktion bei dem Durchschreiten solcher Zwischenzustände eine derartige Verlangsamung erfährt, daß zumindest innerhalb der zu Beobachtungen und Messungen erforderlichen Zeiten praktisch keine Veränderung eintritt. Die aktiven Zustände sind die Produkte einer steckengebliebenen Reaktion. Nur das Studium des Gesamtverlaufes solcher Reaktionen vermag ein erschöpfendes Verständnis des Wesens aktiver Stoffe zu vermitteln.

Die von diesem Gesichtspunkt aus interessierenden Reaktionstypen sind sehr zahlreich. Da sind vor allem diejenigen vielgestaltigen Reaktionen, welche den Grundstock der klassischen Kolloidchemie bilden und deren Geschwindigkeit bei dem Durchgang durch die sol- und gelartigen Zustände sehr gering ist.

Wohl den einfachsten Typus einer über aktive Zwischenformen führenden Reaktion stellt der Übergang einer instabilen in eine stabile Modifikation (allgemeine Zustandsform) dar. J. A. Hedvall[10]), Professor an der Technischen Hochschule in Göteborg und ehemaliger Göttinger Studiosus bei Tammann, hat an vielen sehr verschiedenartigen Beispielen gezeigt, daß im Verlaufe solcher Umwandlungen Zustände durchschritten werden, die viel reaktiver sind, als die reagierende und auch die dabei entstehende Modifikation (Hedvall'sches Prinzip). Diese aktiven Zwischenzustände beziehen sich in einem gegebenen Zeitpunkt nur auf einen Bruchteil des an der Umwandlung teilnehmenden Stoffes, sie sind meist sehr kurzlebig und können daher vielfach nur gleichzeitig mit der eigentlichen Modifikationsumwandlung beobachtet werden. Diese Einschränkung besteht nicht für das verallgemeinerte Hedvall'sche Prinzip, demzufolge bei jeder Art von Gitterumbildungen, also auch solche, welche unter Aufnahme oder Abgabe einer Komponente verlaufen, derartige aktive Zwischenzustände auftreten.

Wohl die am längsten bekannte und den meisten Chemikern fast täglich begegnende Art der Entstehung aktiver Stoffe vollzieht sich nach dem Schema AB (fest, stabil oder aktiv) → A (fest, aktiv) + B (gasförmig). Beispiele hierfür sind die bei der vorsichtigen Entwässerung von kristalli-

[10]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).

sierten oder amorphgelförmigen Oxydhydraten oder bei der thermischen Zersetzung der Oxysalze flüchtiger Säuren zurückbleibenden Oxyde. Es gehört zu den ersten und primitivsten Erfahrungen des Anfängers in der Chemie, das z. B. ein bei tieferen Temperaturen durch Entwässerung des Hydroxyds entstandenes Chrom III-oxyd namentlich in bezug auf die Löslichkeitseigenschaften ein ganz anderes Verhalten zeigt, als wenn die Herstellung bei hoher Temperatur erfolgt. Während aber der Anfängerunterricht für ein tieferes Verständnis der Ausfällungs- und Auflösungsbedingungen weitergehend die Ionentheorie heranzuziehen pflegt, bleiben diese Arten von Erscheinungen meist rein empirische Tatsachen, mit welchen man sich ganz ohne jeden theoretischen Unterbau abzufinden hat. Immerhin ist ein solcher Zustand noch besser, als wenn derartig verschiedene Verhalten durch verschiedene chemische Konstitutionsformen, wie sie die organische Chemie mit Erfolg benützt, erklärt werden. Insoweit die aktiven Oxyde aus Oxydhydraten dargestellt werden, ist eine theoretisch begründete Ordnung der diesbezüglichen Erscheinungen vor wenigen Jahren versucht worden[11]).

Eine Reaktionsart, deren aktive Zwischenzustände vor kaum neun Jahren entdeckt worden sind, gehört dem Typus A (fest) + B (fest) → AB (fest) an. Es sind überhaupt kaum mehr als dreißig Jahre verflossen, seitdem Hedvall mit voller Klarheit erkannt hat, daß diese und ähnliche Reaktionstypen möglich sind, ohne daß hierbei flüssige oder gasförmige Phasen beteiligt wären. Inzwischen sind Reaktionen dieser Art in umfassender und systematischer Weise von Tammann und seiner Schule untersucht worden; auch von der Betrachtung der Diffusionsvorgänge ausgehend, sind diese Erscheinungen nach mehr physikalischen Gesichtspunkten von mehreren Seiten behandelt worden. Hierbei sind allerdings, ähnlich wie bei Tammann und auch bei den in dieser Richtung liegenden Arbeiten von Hedvall, nur die Ausgangsprodukte und die fertigen Reaktionsprodukte in den Kreis der Beobachtung und Betrachtung gezogen worden. Hingegen befassen sich mit der Aufklärung des Wesens und der Aufeinanderfolge der aktiven Zwischenzustände eine ganze Anzahl sehr wertvoller Arbeiten von W. Jander. Die Mannigfaltigkeit der bei diesem Reaktionstypus in zeitlicher Aufeinanderfolge auftretenden aktiven Zwischenzustände ist sehr groß und vielfach neuartig. Eine Gruppe dieser Erscheinungen umfaßt gegenseitige Beeinflussungen und Vorgänge in den Oberflächen, eine weitere Gruppe analoge Vorgänge innerhalb der Kristallgitter; bei beiden Vorgängen fallen den beiden Komponenten gänzlich verschiedene Aufgaben zu. Die letzten Vorgänge bestehen in einer Ausheilung des zunächst fehlerhaft entstehenden Kristallgitters des Reaktionsproduktes. Aber auch Pulvergemische, deren Reaktionsziel keine chemische Vereinigung ist, welche also im Sinne der klassischen Chemie gar nicht befähigt sind, miteinander zu reagieren, können die zeitlich zuerst auftretenden Zwischenzustände, die hier vielleicht als Endzustände anzusprechen sind, ausbilden. Die immer wichtiger werdenden Vorgänge der Pulvermetallurgie gehören meist auch zu diesem Reaktionstypus, die dabei resultierenden Sintermetalle sind Zwischenzustände dieser Vorgänge.

Vielleicht könnte es interessieren, daß die Entdeckung dieser Zwischenzustände auf eine von der Technik gestellte Frage zurückgeht, und daß sich bei der Beantwortung Zufall und Irrtum verketten mußten, um zu der Entdeckung dieser völlig unvermuteten, ja damals sehr unwahrscheinlichen Welt zu gelangen. Bekanntlich kann ein Gemenge von Zinkoxyd und Chrom(III)-oxyd ein sehr guter Katalysator für die Methanolsynthese aus CO und H_2 sein. Aber nicht jedes ZnO/Cr_2O_3-Gemisch ist hierfür geeignet, es kommt vielmehr sehr auf die Art der Vorgeschichte an. Da es zwischen ZnO und Cr_2O_3 nur die eine chemische Verbindung, nämlich $ZnCr_2O_4$, gibt, und da auch feste Lösungen nicht existieren, so war wohl damals nur die eine Fragestellung möglich: Ist der Träger der optimalen katalytischen Wirkungen das noch unvereinigte Gemisch $ZnO + Cr_2O_3$ oder die chemische Verbindung $ZnCr_2O_4$? Das Röntgenogramm eines guten Katalysators zeigte nur die Linien des ZnO und diejenigen des Cr_2O_3. Damit hätte die Frage eindeutig und endgültig zugunsten des Gemisches entschieden sein können. Glücklicherweise zeigten aber die Interferenzlinien des Cr_2O_3 Unschärfen und auch gewisse kleine Verschiebungen gegenüber den Sollwerten. Wir wissen heute, daß dies auf eine nachträgliche, durch Außerachtlassung gewisser Vorsichtsmaßregeln herbeigeführte geringfügige Oxydation zu Chromat zurückzuführen ist. Dieses damals aber keineswegs aufgeklärte Versehen machte es erwünscht, die gestellte Frage und das röntgenspektroskopische Ergebnis auch noch von einer methodisch hiervon unabhängigen Seite anzugehen. Hierfür schienen Messungen der magnetischen Suszeptibilität ge-

[11]) Vgl. den Allgemeinen Teil bei R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937).

eignet. Die Messungen ergaben für ein nicht erhitztes Gemisch 1 ZnO:1 Cr_2O_3, die magnetische Massensuszeptibilität = $23{,}4 \cdot 10^{-6}$, während dasselbe Gemisch jedoch nach 12stündiger Erhitzung vor dem Gebläse, wo dann also sicher die chemische Verbindung $ZnCr_2O_4$ vorlag, die magnetische Massensuszeptibilität = $38{,}1 \cdot 10^{-6}$ ergab; beide Werte waren völlig unabhängig von der Feldstärke des Magneten, die Präparate waren demnach paramagnetisch. Es war also bestimmt zu hoffen, daß man in dem zu untersuchenden Katalysator der gleichen Zusammensetzung aus seiner magnetischen Massensuszeptibilität auf der Grundlage einer trivialen Mischungsrechnung direkt den Prozentgehalt an Gemisch und chemischer Verbindung angeben könne. Die Überraschung war groß, als dieser Katalysator eine magnetische Massensuszeptibilität von über $60 \cdot 10^{-6}$ zeigte und überdies ferromagnetischen Charakter hatte. Trotzdem die nun folgende Analyse eine völlige Eisenfreiheit zeigte, blieb doch der Verdacht einer ferromagnetischen Beimengung aufrecht, und die Versuche wurden nun mit selbst hergestellten sehr reinen Gemischen von 1 ZnO:1 Cr_2O_3 wiederholt. Verschiedene Anteile wurden auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde an jedem Präparat eine Reihe von Eigenschaften bestimmt und so erstmalig die Kenntnis über die Existenz sehr vielgestaltiger Zwischenzustände gewonnen[12]). Bestimmte Zwischenzustände, welche nicht mehr das ursprüngliche Gemisch und noch nicht die fertige chemische Verbindung darstellen, sind die Träger der guten katalytischen Wirksamkeit.

Bei dem Reaktionstypus A (fest) + B (gasförmig) → AB (fest), wie z. B. $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$, treten Adsorptionszustände als aktive Zwischenprodukte auf. Geradezu durch definierte und langlebige Zwischenzustände charakterisiert sind die zahlreichen, von Kohlschütter und Feitknecht untersuchten „topochemischen" Reaktionen. Aktive Zwischenzustände sind auch die Gläser aller Arten und die Erzeugnisse der Keramik. Die neuere anorganische technische Chemie befaßt sich mit einer Unzahl Reaktionen von meist wenig einfachem Typus und den aktiven Zwischenzuständen, in welchen diese Reaktionen steckengeblieben sind. Die Vielheit der Erscheinungen wird dadurch vermehrt, daß auch solche an der Reaktion nicht eigentlich teilnehmende Komponenten von durchaus entscheidender Bedeutung auf die Beschaffenheit der Zwischenzustände sind, und daß sich manche wichtige Vorgänge gar nicht dreidimensional, sondern vorwiegend zweidimensional in den Phasengrenzflächen abspielen. Man vermißt auf diesem Gebiete immer mehr den gewissenhaften Verwaltungsbeamten, der in seiner gut ausgeklügelten Registratur das Gleiche zum Gleichen ordnet, Ähnliches zu Gruppen zusammenfaßt und stets auf einen Griff das im wissenschaftlichen Sinne Zusammengehörige vorlegen kann.

Der Kolloidchemie gehören heute ebenso die Zustände an, welche sich durch Abweichungen von kristallisiertem Zustand in der Richtung eines höheren Dispersitätsgrades, als auch diejenigen, welche sich durch Abweichungen in der Richtung gegen einen geringeren Ordnungsgrad kennzeichnen. Wenn auch der erstere Zweig der organischer gewachsene und gepflegtere ist, so besagt dies nichts gegen Umfang und Bedeutung des anderen Zweiges. Beide Zweige sitzen auf dem gleichen Stamm und sind ineinander verflochten. Ein wichtiges gemeinsames Merkmal ist es, daß die ihnen angehörenden Verbindungen im Vergleich zu den analytisch-chemisch ebenso zusammengesetzten stabilen Verbindungen der reinen Chemie unter gleichen Umständen stets einen Mehrgehalt an gesamter Energie besitzen, also „Kaloride" der bekannten und anerkannten normalen chemischen Verbindungen sind. Es ist das Verdienst R. Fricke's, daß er der bis jetzt völlig vernachlässigten und dennoch grundlegenden Bedeutung dieser thermochemischen Daten Rechnung trägt und in einer sorgfältigen und mühsamen experimentellen Arbeit definierte aktive Zustände auch nach ihrem Mehrgehalt an gesamter Energie kennzeichnet. Noch ausnahmsloser charakteristisch ist für die Gebilde der Kolloidchemie ein Mehrgehalt an freier Energie; das ist gleichbedeutend mit der Aussage über die zeitliche Veränderlichkeit dieser Systeme. Es ist auch wiederholt und am umfassendsten wohl von R. Schenck gezeigt worden, daß sich die aktiven Zustände in einer ganz anderen Art an der Ausbildung eines chemischen Gleichgewichtes beteiligen als die gleichen Stoffe im stabilen, grob kristallisierten Zustand. Würden bei den thermochemischen Untersuchungen von Fricke auch die spezifischen Wärmen, womöglich in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen werden, so würde dies eine erste Systematik der aktiven Stoffe nicht nur in bezug auf ihre gesamte, sondern auch auf die für jedes Geschehen noch wichtigere freie Energie sein.

Es ist das Merkmal des klassischen Zeitalters einer Wissenschaft, daß sie eine Vertiefung bis zu ihren Fundamenten mit einer möglichst engen

[12]) G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, Z. Elektrochem. 38, 443 (1932).

Grenzziehung erkauft. Die Kolloidchemie ist bereits stark über ihre klassische Epoche hinausgewachsen. Die neuen und weiter gesteckten Grenzen, die soweit reichen, als der Begriff eines aktiven Zustandes reicht, heben sie nicht minder deutlich von der reinen und auch physikalischen Chemie ab, als dies bei den engeren klassischen Grenzen der Fall war. Dort, wo es Überlappungen gibt — beispielsweise ist auch bei den echten chemischen Isomerien die instabile Modifikation ein aktiver Zustand — gehören solche Fälle dem anderen angrenzenden Gebiet an. Im übrigen ist es nicht gut, über solche Grenzen zu streiten, sie sind Menschenwerk, und nur die Zweckmäßigkeit entscheidet. Nicht streiten läßt sich hingegen über die Tatsache, daß es sich hier seit Jahrzehnten um eine ganz überwiegend auf deutschem Boden gewachsene und gepflegte Wissenschaft handelt.

Es ist geplant, in einigen Mitteilungen das wesentlichste Tatsachenmaterial und die derzeitigen Grundlagen der Lehre von den aktiven Zuständen aufzuzeichnen. Nach den vorangehenden Darlegungen ist die Lehre von den aktiven Zuständen vielfach gleichbedeutend mit der Beschreibung, den Gesetzmäßigkeiten und dem Werden und Vergehen auch solcher Zwischenzustände, welche im Verlaufe von Reaktionen auftreten, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Kgl. Ung. Horthy-Miklos-Universität, Szeged (Ungarn) (Dir.: Prof. Dr. P. Fröhlich).

Die negativ polarisierte Emission der Gelatine-Farbstoffphosphore.

Von P. Fröhlich und L. Gombay (Szeged, Ungarn).

(Eingegangen am 11. Dezember 1940)

1. Einleitung.

Die Untersuchungen über Farbstofflösungen zeigten, daß die partielle Polarisation der Emission auch negativ sein kann. Es ist also möglich, daß bei Erregung mit linear polarisiertem Lichte die maximale Amplitudenrichtung der partiell polarisierten Emission zu dem Erregungsvektor nicht parallel, sondern senkrecht zu ihm steht. Dieses Ergebnis wurde bei der Fluoreszenz und auch bei der Phosphoreszenzemission gefunden.

Variiert man die Wellenlänge des fluoreszenzerregenden Lichtes, so ändert sich auch der Polarisationsgrad der Emission, und zwar zeigt er ganz allgemein mit Abnehmen der Wellenlänge ein Sinken, eventuell eine Periodizität, er kann aber auch negativ werden[1]).

Negative Polarisation wurde auch bei Phosphoreszenzemission gefunden, und zwar bei den Kautsky'schenCellophan-Farbstoffphosphoren[2]) bei tiefen Temperaturen. Ausführliche Untersuchungen aber fehlen über negative polarisierte Phosphoreszenz; es ist bisher nur die Tatsache bekannt.

In vorliegender Arbeit haben wir die Gelatine-Farbstoffphosphore in bezug auf die negativ polarisierte Phosphoreszenzemission ausführlich untersucht. Es ist zu hoffen, daß die Erforschung dieser Frage auch zur Klärung des Mechanismus der Phosphoreszenzemissionszentren beitragen wird.

2. Experimentelle Einrichtung und Untersuchungsmethode.

Es wurden die festen gelatinösen Lösungen von Rhodulin Orange N, Rhodulin gelb, Methylviolette 5B, Eosin w. gelblich und Erythrosin (Grübler-Fabr.) in bezug auf die Polarisation ihrer Phosphoreszenzemission untersucht.

Zur Bereitung der Phosphore wurde die Gelatine in heißem Wasser gelöst und ihr dann die der gewünschten Konzentration entsprechende Farbstoffmenge beigegeben. Das Konzentrationsintervall war bei unseren Untersuchungen $10^{-1,5}$ bis $10^{-3,5}$ g Farbstoff pro ccm trockene Gelatine. Die so erhaltene Lösung wurde in einem flachen Gefäß gleichmäßig über eine Quecksilberfläche geschüttet. Nach Verdampfen des Wassergehaltes der Lösung kann der Gelatine-Farbstoffphosphor in Form einer trockenen Platte ganz einfach von der Quecksilberfläche heruntergehoben werden. Die Temperatur, bei welcher der Phosphor erstarrt, — in unserem Falle + 22° C — soll die Grundtemperatur des Phosphors genannt werden. Bei unseren Untersuchungen wurden Platten von 0,1 mm Dicke bereitet.

---

[1]) P. Fröhlich, Z. Physik **35**, 193 (1925); S. I. Wawilow, Z. Physik **55**, 690 (1929); I. Cahen, J. Chim. physique **30**, 422 (1933); S. I. Mitra, Z. Physik **97**, 138 (1935); L. Griesebach, Z. Physik **101**, 13 (1936).

[2]) H. Kautsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. Abt. A **64**, 1611, 2053, 2677 (1931); **65**, 401 (1932); A. Jablonski, Bull. Acad. Polon. A und B (1934), 15 und (1935), 31; Z. Physik **96**, 236 (1935); Nature **133**, 140 (1934).

Die Phosphorplatte wurde in einen Metallrahmen eingesetzt, der in den inneren Raum einer doppelwandigen Metallkassette paßte[3]). Der von den zwei Wänden gebildete doppelwandige äußere Raum der Metallkassette enthielt den elektrischen Heizkörper oder das Kühlmaterial, das bei diesen Untersuchungen immer flüssige Luft war. Um den Weg des erregenden und emittierten Lichtes frei zu machen, wurde der doppelwandige Raum mit je einem Zylindermantel durchschnitten. Die so entstandenen zylindrischen Räume schließen sich dem inneren, den Phosphor enthaltenden Raum unmittelbar an. Von außen sind sie durch Glas- oder Quarzfenster zu verschließen, aber bei unseren Untersuchungen war dies nicht notwendig.

Die Metallkassette wurde samt dem Phosphor in ein großes Becquerell'sches Phosphoroskop[4]) zwischen die zwei rotierenden Scheiben gesetzt.

Zur Herstellung der tiefen Temperatur benützten wir flüssige Luft. Die oben erwähnten zylindrischen Öffnungen wurden nicht geschlossen; dies war wegen den rotierenden Scheiben nicht notwendig. Man muß achtgeben, daß die Rotationsgeschwindigkeit nicht allzu groß wird, damit die Reibungswärme das Abkühlen des Phosphors nicht verhindert, aber auch nicht all zu klein, sonst schließen die rotierenden Scheiben den Arbeitsraum nicht genügend, und so gewinnt man wegen des Wärmeaustausches keine entsprechend tiefe Temperatur. Die Temperatur wurde mit einem mit dem Phosphor in Berührung stehenden Pentanthermometer gemessen. Bei einer Rotierzahl der Phosphoroskopscheibe von 2000 pro Minute war die erreichte Temperatur beständig — 180° C, so lange im Kühlungsraum flüssige Luft vorhanden war. Diese Umdrehungszahl wurde auch bei anderen Temperaturen benutzt, und so wurde das emittierte Licht immer 0,0025 Sekunden nach der Erregung beobachtet.

Es ist noch zu bemerken, daß auch geprüft wurde, ob der Polarisationsgrad von der Rotationsgeschwindigkeit der Phosphoroskopscheibe abhängt, ob also die partielle Polarisation der Emission sich während der Abklingung ändert. Das Resultat war negativ. Der Polarisationsgrad ist also in jedem Augenblicke der Abklingung derselbe.

Hohe Temperaturen wurden mit elektrischem Heizen hergestellt. Der Phosphor wurde nur bis + 100° C erwärmt, denn oberhalb dieser Temperatur tritt eine Deformation der Phosphorplatte ein.

Auch das muß noch bemerkt werden, daß bei kleinen Feldstärken das elektrische Feld den Polarisationsgrad der partiell polarisierten Emission nicht beeinflußt.

Zum Erregen des Phosphors gebrauchten wir eine Glühlampe von 5000 Watt. Es wurde mit einem in den Stromkreis geschalteten Strommesser und einem Voltmeter ständig kontrolliert, ob die Lichtenergie konstant ist. Das Licht wurde mit Hilfe einer konvexen Linse durch ein großes Nicol'sches Prisma auf den im Phosphoroskop ruhenden Phosphor senkrecht zu seiner Oberfläche gebracht. Die partielle Polarisation der Emission wurde mit einem Cornu'schen Polarimeter gemessen. Die Richtung der Beobachtung war zur Phosphoroberfläche ebenfalls senkrecht.

3. Meßergebnisse.

1. Die Polarisation bei konstanter Temperatur. Wird der Farbstoffphosphor bei der Grundtemperatur, also + 22° C mit linear polarisiertem Lichte erregt, so ist das emittierte Licht immer partiell polarisiert. Der Polarisationsgrad ist bei verschiedenen Farbstoffen verschieden. Bei einem bestimmten Farbstoff nimmt er, wie aus Tabelle I, II und III, Reihe I und II zu sehen ist, mit abnehmender Konzentration zu.

Wenn man den Phosphor auf — 180° C abkühlt und ihn ständig auf dieser Temperatur hält, so ist der Polarisationsgrad der Emission je nach dem Farbstoff und der Konzentration zwar verschieden, aber immer negativ oder null. Auch bei tiefer Temperatur ist die Regel gültig, daß der absolute Wert des Polarisationsgrades mit abnehmender Konzentration zunimmt. Siehe Tabelle I, II, III, Reihe III. Farbstoffe, bei denen der Polarisationsgrad bei — 180° C positiv gewesen wäre, haben wir nicht gefunden. Aber bei gewissen Farbstoffen, wie Eosin w. gelblich (Tabelle III) und Erythrosin, haben sich keine Werte der Polarisation unter Null ergeben. Es ist aber wahrscheinlich, daß bei entsprechend tieferer Temperatur der Polarisationsgrad auch hier negativ wäre, doch konnten wir die Temperatur des Phosphors aus technischen Gründen nicht unter — 180° C bringen.

Aus unseren früheren Untersuchungen ist bekannt, daß, wenn man den Phosphor von der Zimmertemperatur auf — 180° C abkühlt, die

[3]) I. Mischung, Math. és Term. tud. Ertesitő 57, 209 (1938); Acta Chem. Min. Phys. 6, 251 (1938).

[4]) Siehe z. B. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. (Berlin 1928), 11.

Tabelle I. Rhodulin Orange N.

I.	$10_{\log \text{Konzentration}}$		—1,5	—2	—2,5	—3	—3,5
II.	Polarisations-grad in Prozenten	Grundtemperatur + 22° C	14	20,5	25	28,5	35
III.		— 180° C	0	— 8	—10	—17	—19
IV.		Nach der Abkühlung bei + 22° C	20	26,4	30,2	33,2	43
V.		Selektives Maximum (bei ungefähr 30° C)	20,1	27	30,3	33,5	43,5
VI.		+ 100° C	9,5	16	22	26	28,5

Tabelle II. Methylviolett 5 B.

I.	$10_{\log \text{Konzentration}}$		— 3	— 3,5
II.	Polarisations-grad in Prozenten	Grundtemperatur + 22° C	18,5	22,5
III.		— 180° C	—11,5	—20
IV.		Nach der Abkühlung bei + 22° C	21,4	24,5
V.		Selektives Maximum (bei ungefähr 39° C)	23,5	27
VI.		+ 100° C	15,5	21,5

Tabelle III. Eosin w. gelblich.

I.	$10_{\log \text{Konzentration}}$		— 2,5	— 3	— 3,5
II.	Polarisations-grad in Prozenten	Grundtemperatur + 22° C	10,5	16,5	34
III.		— 180° C	0	0	0
IV.		Nach der Abkühlung bei + 22° C	21	27	50,5
V.		Selektives Maximum (bei ungefähr 20° C)	21,5	27,5	50,5
VI.		+ 100° C	10	12	32,5

Emission einen Farbumschlag zeigt[5]), und zwar je nach dem Farbstoffe nach kürzeren oder längeren Wellen. Es zeigte sich nun, daß die Emission bei — 180° C negativ polarisiert ist unabhängig davon, ob der Phosphor einen kurzwelligen oder langwelligen Farbumschlag zeigt. Rhodulin Orange N hat zum Beispiel einen langwelligen Farbumschlag, Methylviolett 5 B einen kurzwelligen, beide aber zeigen bei tiefen Temperaturen eine negativ polarisierte Phosphoreszenz. Dies ist wichtig, denn dadurch wird es klar, daß die negative Polarisation der Phosphoreszenzemission nicht durch die Wellenlängenänderung, sondern durch die tiefe Temperatur verursacht wird.

Der Polarisationsgrad ist bei konstanter Grundtemperatur oder — 180° C für ein und dieselbe Phosphorplatte mit der Zeit konstant.

2. Gleichmäßige Temperierung. Die Temperatur des auf — 180° C abgekühlten Phosphors wurde allmählich erhöht, und zwar in der Weise, daß die verdampfte flüssige Luft nicht ersetzt wurde, und so erwärmte sich der Phosphor langsam, durchschnittlich mit einer Geschwindigkeit von 2 Grad pro Minute. Nach dem Erreichen von 0° C wurde er mit Heizen weiter erwärmt, bis + 100° C. Unterdessen ist der Polarisationsgrad bei einzelnen Temperaturen gemessen worden. Es wurde bei jedem Phosphor gefunden, daß der Polarisationsgrad mit zunehmender Temperatur eine Zeitlang konstant bleibt. Dann wächst er monoton bis zu einem selektiven Maximum, dann nimmt er eine Weile ab, und schließlich erreicht er einen konstanten Wert.

Diese Änderung des Polarisationsgrades mit der Temperatur ist in Fig. 1, 2 und 3 graphisch dargestellt. Die Abszisse enthält die Temperatur in C-Graden, die Ordinate den Polarisationsgrad in Prozent. Die an die Kurven geschriebenen Zahlen bedeuten die 10 Logarithmen der Konzentration. Je eine Kurve bezieht sich also auf eine gewisse Konzentration. Fig. 1 zeigt den Polarisationsgrad von fünf verschiedenen Konzentrationen von Rhodulin Orange N, Fig. 2 zwei verschiedene Konzentrationen von Methylviolett 5 B, Fig. 3 drei verschiedene Konzentrationen von Eosin w. gelblich. Auch aus der graphischen Darstellung ist zu sehen, daß der Polarisationsgrad bei positiven und auch negativen Werten absolut genommen mit abnehmender Konzentration immer zunimmt.

[5]) P. Fröhlich, Math. és Term. tud. Ertesitő **52**, 789 (1935); Acta Chem. Min. Phys. **4**, 1 (1934).

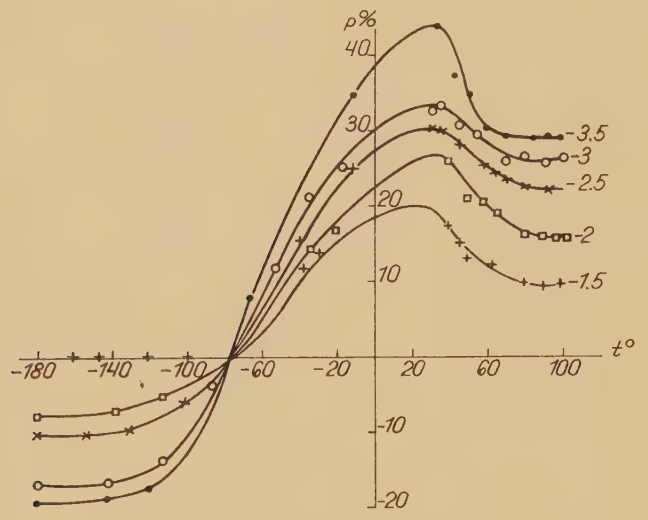


Fig. 1

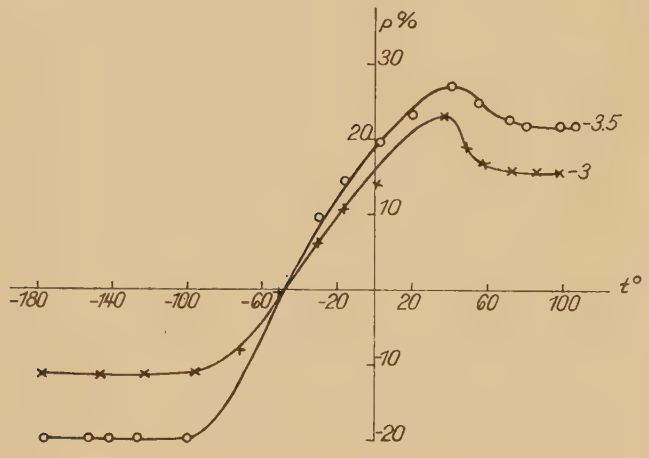


Fig. 2

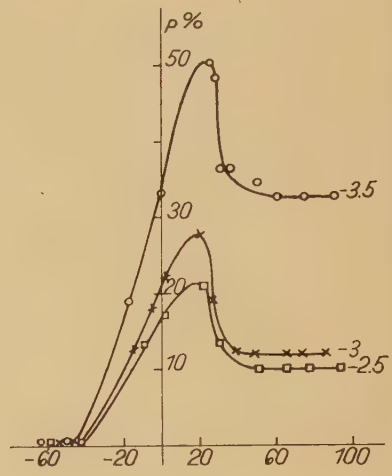


Fig. 3

Diejenige Temperatur, bei der der Polarisationsgrad null wird, wo also die Kurven die Abszisse schneiden, ist bei verschiedenen Farbstoffen verschieden, aber bei demselben Farbstoff von der Konzentration unabhängig. Dasselbe gilt auch für die Temperatur des selektiven Maximums und des konstanten Wertes. Während der Temperierung erreicht der Phosphor die Grundtemperatur natürlich wieder. Jetzt ist der Polarisationsgrad der Emission für jeden Farbstoff größer, als er vor der Abkühlung ursprünglich bei der Grundtemperatur war. Diese Werte sind in Tabelle I, II und III in der Reihe IV eingetragen. Man sieht, daß die Werte in der Reihe IV alle größer sind als die zu derselben Konzentration gehörenden in der Reihe II.

Während der Temperierung ändert sich, wie schon erwähnt, die Farbe der Emission. Wegen der schwachen Intensität der Emission war die Polarisation spektralverteilt nicht zu untersuchen. Aber soviel kann man konstatieren, daß der Farbumschlag in demjenigen Temperaturintervall zustande kommt, in dem der steigende Zweig der Polarisationskurve am steilsten ist.

3. Die kritische Temperatur der Polarisation. Wie aus Fig. 1 und 2 zu sehen ist, ist die Polarisation der Phosphoreszenz von Rhodulin Orange N und Methylviolett 5 B bei genügend kleinen Konzentrationen von — 180° C aufwärts in einem großen Temperaturintervall negativ. Aber aus unseren Untersuchungen ergab sich, daß der Phosphor nur dann eine negative Polarisation zeigt, wenn er eher unter eine, in bezug auf die Polarisation kritische Temperatur gebracht wird. Betrachtet man zum Beispiel in Fig. 1 die dritte Kurve, sie bezieht sich auf Rhodulin Orange N von der Konzentration $10^{-2,5}$ g per ccm, da ist bei — 120° C der Polarisationsgrad negativ, und zwar $p = -9$ Proz. Aber diesen Polarisationsgrad zeigt die Emission nur dann, wenn die Phosphorplatte vorher unter — 170° C abgekühlt, und dann auf — 120° C erwärmt wird. Geht man nicht auf diese Weise voran, sondern kühlt man den Phosphor von der Zimmertemperatur sukzessive ab bis — 120° C, dann ist die Polarisation der Emission nicht negativ, sondern null. Es wird also

in dem Temperaturintervall, wo die Graphikone eine negative Polarisation zeigen, der Polarisationsgrad überall konstant null sein, wenn der Phosphor vorher nicht unter die kritische Temperatur gebracht wurde. Die Frage der kritischen Temperatur wird noch einer gründlicheren Untersuchung unterworfen. Soviel ist unzweifelhaft zu sagen, daß sie vom Farbstoff abhängt und bei demselben Farbstoffe bei größeren Konzentrationen tiefer liegt. Nach den Erfahrungen über die kritische Temperatur kann man schließen, daß zum Beispiel in Fig. 3 Eosin w. gelblich nur darum keine negative Polarisation zeigt, weil die kritische Temperatur bei den gebrauchten Konzentrationen tiefer liegt als die von uns hergestellte tiefste Temperatur — 180° C.

4. Das Verhalten beim Erhitzen und Ausfrieren. Wird eine Phosphorplatte, die von — 180° C auf + 100° C erwärmt wurde, nach 24 Stunden wieder untersucht, so wiederholen sich die ursprünglichen Polarisationswerte nicht. Der Polarisationsgrad wird nirgends negativ, sondern bei entsprecbend tiefen Temperaturen überall null, und das selektive Maximum verschwindet gänzlich.

24 Stunden untersucht. Auch jetzt zeigt sich kein negativer Polarisationsgrad und kein selektives Maximum, sondern der Verlauf der Kurve ist dem in Fig. 4 ähnlich.

Es scheint also, als ob die hohe Temperatur die Struktur der Emissionszentren wesentlich ändern würde. Man könnte daran denken, daß die hohe Temperatur den Wassergehalt des Phosphors austreibt und die Erscheinung dadurch verursacht wird. Nach den bisherigen Erfahrungen aber scheint dies wenig wahrscheinlich zu sein, denn wenn man den Phosphor in freier Luft hält und ihm dadurch Gelegenheit gibt, Wasser aufzunehmen, so bekommt die Polarisationskurve ihre ursprüngliche Form doch nicht zurück. Die Klärung dieser Frage bedingt aber noch weitere Untersuchungen.

Wird der Phosphor nur einem Einfluß der tiefen Temperatur ausgesetzt, wird er also auf — 180° C gebracht und dann nach 24 Stunden wieder untersucht, so ist die oben beschriebene Erscheinung nicht vorhanden, die Polarisationskurve verhält sich also wie diejenigen in Fig. 1, 2 und 3. Daß aber die Struktur der Emissionszentren auch durch das Abkühlen wesentlich

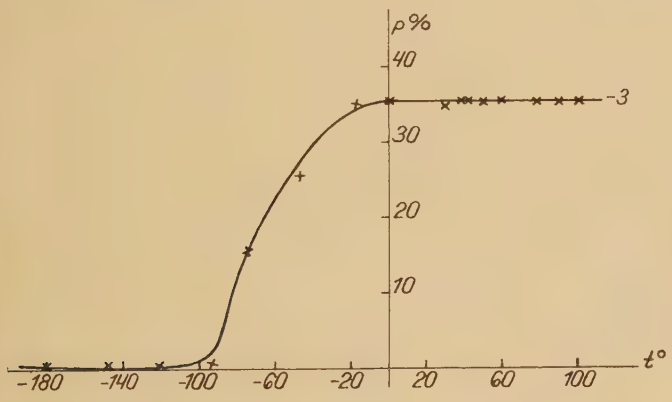


Fig. 4

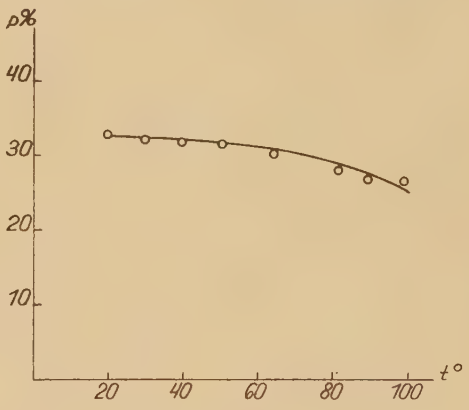


Fig. 5

Fig. 4 zeigt den Verlauf der Polarisation bei einem Rhodulin Orange N Phosphor, der zum zweiten Male erwärmt wurde. Der Polarisationsgrad ist bei tiefen Temperaturen null, bleibt mit steigender Temperatur bis — 90° C unverändert, da wird er auf einmal positiv und nimmt monoton bis zu einem Maximum zu. Diesen maximalen Wert behält er dann bei weiterer Temperaturerhöhung beständig.

Ebenso verhält sich die Polarisation der Phosphoreszenzemission, wenn die Phosphorplatte vorher nur erhitzt wurde, also ihre Temperatur von der Zimmertemperatur auf + 100° C gehoben wird, und wenn man sie dann nach

geändert wird, ist schon daraus zu sehen, daß, wie bereits erwähnt, die negative Polarisation nur dann vorkommt, wenn der Phosphor vorher unter die kritische Temperatur gebracht wird. Den Einfluß der tiefen Temperatur zeigt auch, daß, wenn der Phosphor ohne eine vorherige Abkühlung von der Grundtemperatur ausgehend sukzessive erwärmt wird, der Polarisationsgrad dann ein kaum merklich kleines monotones Abnehmen ohne jewelches selektives Maximum zeigt. In diesem Falle ist der Gang der Polarisation in Fig. 5 zu sehen. Es kann also eine negative Polarisation und auch das selektive Maximum nur nach einem Ausfrieren zustande kommen.

4. Deutung der Ergebnisse.

Die oben beschriebenen Resultate kann man mit der Theorie von Perrin[6]) und Jablonski[7]) deuten. Mit ihnen setzen wir voraus, daß zu jedem Phosphorzentrum zwei anisotrope lineare Oszillatoren gehören, ein Absorptions- und ein Emissionsoszillator. Letztere sind nicht parallel, sondern sie bilden einen Winkel α miteinander $\left(0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}\right)$. Es ist berechnet worden, daß, wenn der Phosphor mit linear polarisiertem Lichte erregt wird, das Maß der Grundpolarisation der Emission

$$p_0 = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{\cos^2\alpha + 3} \qquad (1)$$

ist. Von einer Grundpolarisation spricht man, wenn das emittierende Farbstoffmolekül rotationsfrei ist. Die Grundpolarisation kann also nach (1) je nach dem Werte α zwischen $+{}^1/_2$ und $-{}^1/_3$ schwanken. Wenn wir jetzt diese Theorie noch mit der Voraussetzung ergänzen, daß sich mit der Temperatur auch α ändert, so kann man unsere Resultate deuten. Je kleiner mit variierender Temperatur die Änderung von α, also auch die Änderung des Polarisationsgrades ist, um so stabiler nennen wir den Phosphor.

Unsere Untersuchungen bestätigen also einerseits die Theorie von Perrin[6]) und Jablonski[7]), außerdem zeigen sie, daß die Phosphorzentren durch Abkühlen labiler, durch Erhitzen stabiler werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die negative Polarisation der Emission von Farbstofflösungen untersucht, und zwar unter anderen Rhodulin Orange N, Methylviolett 5 B und Eosin w. gelblich in fester Gelatine.

Es ergab sich, daß bei entsprechenden Konzentrationen die Phosphoreszenzemission des auf —180° C abgekühlten Phosphors negativ polarisiert ist. Erhöht man die Temperatur allmählich, so bleibt der Polarisationsgrad eine Weile ungeändert, dann wächst er monoton, erreicht den Wert Null, dann über positive Werte ein Maximum, das aber selektiv ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung zeigt der Polarisationsgrad ein Sinken und endlich einen konstanten Wert, den er auch noch bei +100° C behält. Mit zunehmender Konzentration nimmt der absolute Wert des Polarisationsgrades ab.

Die Polarisation ist also in einem beträchtlichen Temperaturbereiche negativ. Aber dies ist nur der Fall, wenn man den Phosphor unter eine bestimmte, in bezug auf die Polarisation kritische Temperatur abkühlt und ihn dann allmählich erwärmt. Geht man in entgegengesetzter Richtung vor und kühlt den Phosphor von der Zimmertemperatur langsam ab, so ist der Polarisationsgrad, wo er zuvor negativ war, überall Null. Der Phosphor muß also, um überhaupt negativ polarisierte Emission zu zeigen, vorher unter eine kritische Temperatur gebracht werden. Diese Temperatur ist bei verschiedenen Farbstoffen verschieden und hängt auch von der Konzentration ab. Bei Vermeidung der kritischen Temperatur zeigt sich auch das oben erwähnte selektive Maximum nicht, sondern die Polarisationskurve nähert sich asymptotisch einem Maximum.

Wird der Phosphor vor der Untersuchung erhitzt, und zwar auf +100° C gebracht, dann zeigt er weder die negative Polarisation, noch das selektive Maximum, selbst dann nicht, wenn er vorher unter die kritische Temperatur gebracht wird.

Daraus ist unzweifelhaft zu sehen, daß durch das Erhitzen des Phosphors und auch durch seine Abkühlung unter die kritische Temperatur die Emissionszentren wesentlich geändert werden.

Unsere Untersuchungen bestätigen die Verwendbarkeit der Perrin-Jablonski'schen Theorie, und sie zeigen, daß das Abkühlen die Labilität, das Erhitzen die Stabilität der Phosphorzentren erhöht.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde teilweise mit den Mitteln der Rockefeller Foundation im Institut für Experimentalphysik der Königlichen Ungarischen Horthy Miklos Universität vollendet. Für die technische Beihilfe sind wir Frl. Dr. G. Bános zum Danke verflichtet.

[6]) Fr. Perrin, Ann. Physik **12**, 169 (1929).
[7]) A. Jablonski, Z. Physik **96**, 236 (1935).

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Kgl. Ung. Horthy-Miklos-Universität, Szeged (Ungarn) (Dir.: Prof. Dr. P. Fröhlich).

Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphore und das Beersche Gesetz.

Von Helene Mischung (Szeged, Ungarn).

(Eingegangen am 11. Dezember 1940)

Einleitung.

Um die Absorption einer Lösung genau kennenzulernen, muß auch die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption im ganzen Spektrum bestimmt werden, da sich vom Beer'schen Gesetze oft Abweichungen zeigen.

Ganz abgesehen davon, daß sich die spektrale Verteilung der Absorption wesentlich ändert, wenn die Konzentrationsänderung mit einer chemischen Umwandlung verknüpft ist[1]), ist aber auch sonst die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes bei großen Konzentrationen ganz allgemein gar nicht zu erwarten. Denn durch die Näherung der Absorptionszentren wird die störende Wirkung ihrer Kraftfelder immer bedeutender, und die auf die Einheit der Konzentration umgerechnete Absorption, also die Extinktion, wird bei großen Konzentrationen mit Zunehmen derselben im Durchschnitte größer[2]).

Bei manchen flüssigen Farbstofflösungen wurde gefunden[3]), daß, obgleich keine chemische Umwandlungen vorhanden waren und es sich um schwach konzentrierte Lösungen handelte, das Beer'sche Gesetz trotzdem nicht erfüllt war, sondern es zeigte sich in gewissem Konzentrationsintervalle mit zunehmender Konzentration ein Abnehmen der Extinktion. Nach Söderborg steht diese Erscheinung mit der Fluoreszenzfähigkeit in engstem Zusammenhange. Flüssige Farbstofflösungen, die nicht fluoreszieren, folgen dem Beer'schen Gesetze. Fluoreszenzfähige Lösungen folgen ihm nur bei so großen Konzentrationen, bei denen sich die Emissionszentren durch ihre Nähe stören und so die Fluoreszenz vernichtet wird. Wird die Fluoreszenz mit abnehmender Konzentration immer intensiver, so ist das Beersche Gesetz nicht erfüllt. Nur bei Lösungen, bei denen die Fluoreszenzfähigkeit von der Konzentration beiläufig unabhängig ist, ist das Gesetz wieder gültig.

Auch Frl. E. Hakenbeck[4]) untersuchte flüssige Farbstofflösungen in bezug auf das Beer'sche Gesetz. Bei gewissen großen Konzentrationen findet sie in Übereinstimmung mit den obenerwähnten Verfassern die Gültigkeit des Gesetzes, gegen kleinere Konzentrationen aber zeigt sich die Abweichung vom Gesetze nicht in einem Steigen, sondern gerade im Gegensatze zu den Resultaten der genannten Autoren in einem Sinken des Extinktionskoeffizienten.

Farbstoff in fester Gelatine gelöst, und meines Wissens feste Farbstofflösungen überhaupt, sind in dieser Beziehung nicht untersucht worden. Die Absorption von Gelatinephosphoren wurde bei einer für Phosphoreszenzemission optimalen Konzentration von mir schon früher geprüft[5]). In dieser Arbeit soll bestimmt werden, wie die Absorption der Gelatinephosphore von der Konzentration abhängt.

Meßergebnisse.

Die Methode der Absorptionsmessung wurde in meiner oben erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben. Auch jetzt gebrauchte ich lichtelektrische Zellen mit einem Einfadenelektrometer zur Lichtintensitätsmessung. Als Lichtquelle diente je nach dem Spektralbereiche eine Quecksilberlampe oder eine Glühlampe. Das Licht wurde durch einen Quarzmonochromator auf den Phosphor getragen, ein zweiter Doppelmonochromator kam zwischen den Phosphor und die lichtelektrische Zelle, um das Emissionslicht auszuschalten.

Es wurde die allgemein bekannte Absorptionsformel $I = I_0 e^{-\alpha d}$ gebraucht, und der Absorptionskoeffizient α bestimmt. Der durch die Reflexion verursachte Fehler ist durch systematisches Gebrauchen von verschieden dicken Gelatinepräparaten in Rechnung gezogen, beziehungsweise eliminiert worden[6]). Die ausführlichen Untersuchungen beziehen sich auf den Farbstoff Rhodulin Orange N (Grübler), da dieser

[1]) Halban und Ebert, Z. physik. Chem. **112**, 321 (1924); Halban, Z. physik. Chem. **120**, 268 (1926).

[2]) Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) **21**, S. 20—25.

[3]) B. Söderborg, Ann. Physik **41**, 381 (1913); van der Plaats, Ann. Physik **47**, 429 (1915).

[4]) E. Hakenbeck, Ann. Physik **1**, 457 (1929).

[5]) Mischung, I., Math. és Term. tud. Ert. **57** (1938) (Ausg. Ungarische Akademie) 209, und Acta Chem. Min. Phys. **6**, 251 (1938).

[6]) Die Herstellung der Gelatinephosphore siehe: P. Fröhlich, Math. és Term. tud. Ert. **47**, 79 (1930) und Fröhlich und Gombay, Kolloid-Z. **94**, 147 (1941).

eine der intensivsten Phosphoreszenzemissionen zeigt.

Im sichtbaren Spektrum war der untersuchte Konzentrationsbereich 10^{-2}—$10^{-3,25}$, im ultravioletten $10^{-2,25}$—$10^{-3,25}$ g Farbstoff per ccm Gelatine. 10^{-2} war im ultravioletten wegen der großen Absorption der reinen Gelatine selbst nicht mehr zu bestimmen. Bei großen Konzentrationen bekommt die Meßbarkeit durch das Allzugroßwerden des Absorptionskoeffizienten eine Grenze, bei kleinen Konzentrationen durch den Meßfehler, der hauptsächlich durch die innere Inhomogenität der Gelatine bedingt ist.

In Tabelle I sind die Absorptionskoeffizienten der gefärbten und der reinen Gelatine für die verschiedenen Konzentrationen zusammengefaßt[7]).

Tabelle I.

$\log_{10} k$ / $\lambda\,\mu\mu$	Gefärbte Gelatine, $\bar{\alpha}$ mm^{-1}						Reine Gelatine
	— 3,25	— 3	— 2,75	— 2,5	— 2,25	— 2	α_0
546	0,3	0,4	0,7	0,6	1,7	4,0	0,2
530	1,1	0,9	2,2	2,0	3,7	9,3	
520	2,2	2,5	4,2	4,7	7,4	13,5	0,2
510	3,3	4,5	7,1	9,1	17,0	29,9	
500	3,9	6,2	9,8	13,7	25,6	39,9	
496	4,0	6,2	10,2	15,6	27,9	47,3	0,1
492	3,9	6,2	10,1	15,7	28,6	48,4	
480	3,2	5,0	8,2	13,4	26,8	43,6	0,1
460	2,5	3,9	6,3	9,5	20,4	33,3	
436	1,3	1,7	3,5	5,4	11,4	17,3	0,3
405		1,3	2,2	3,1	4,9	7,5	0,8
365				3,0	4,2		1,6
334				4,8	6,5		3,5
313	5,8	7,0	8,2	10,2	14,0		5,0
289	14,5	16,4	19,5	23,6	30,5		11,3
280	23,4	25,2	28,3	33,7	43,8		18,8
270	26,7	29,0	34,2	40,5	56,5		21,2
265	28,1	30,2	34,0	39,9	48,5		23,1
254	28,7	30,2	31,5	34,4	41,5		26,3

Durch Subtrahieren der entsprechenden Daten über reine Gelatine von denen des gefärbten Phosphors bekommt man den Einfluß auf die Absorption des Farbstoffes selbst, also die Absorption des eingebetteten Farbstoffes, die in Fig. 1 zu sehen ist.

Wie die Fig. 1 zeigt, ändert sich die Struktur der Absorptionsbanden mit der Konzentration nicht wesentlich. Das Maximum erscheint immer bei derselben Wellenlänge, und auch die Bandenform ist im großen ganzen dieselbe.

Um die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes zu prüfen, müssen sämtliche Absorptionswerte auf dieselbe Konzentration umgerechnet werden. Das Gesetz ist erfüllt, wenn sich die so erhaltenen Kurven decken. Es wurden die Absorptionskoeffizienten auf die Konzentration $10^{-2,5}$ g pro ccm umgerechnet, die so reduzierten Werte sind für das ultraviolette Spektrum in Tabelle II, für das sichtbare in Tabelle III, die entsprechenden Kurven in Fig. 2 bzw. in Fig. 3 zu sehen. (Letztere sind wegen der besseren Übersicht im Vergleich zu Fig. 1 im Verhältnisse 1:2 vergrößert.)

Aus den Fig. 2 und 3 ist nun zu erkennen, daß die Absorption auf dieselbe Konzentration umgerechnet von kleinen Konzentrationen nach

Tabelle II.

$\log_{10} k$ / $\lambda\,\mu\mu$	— 3,25	— 3	— 2,75	— 2,5	— 2,25
334				1,3	1,7
313	4,5	6,3	5,7	5,2	5,0
289	18,0	16,1	14,6	12,3	10,8
280	25,6	20,2	16,9	14,9	14,0
270	30,9	26,7	23,1	19,3	19,8
265	28,1	22,5	19,4	16,8	14,3
254	13,5	15,3	9,2	8,1	8,5

Tabelle III.

$\log_{10} k$ / $\lambda\,\mu\mu$	— 3,25	— 3	— 2,75	— 2,5	— 2,25	— 2
546	0,6	0,6	0,9	0,4	0,8	1,2
530	5,1	2,2	3,6	1,8	2,0	2,9
520	11,2	7,3	7,1	4,5	4,0	4,2
510	18,0	13,9	12,4	9,0	9,5	9,4
500	21,4	19,3	17,2	13,6	14,3	12,6
496	21,9	19,3	18,0	15,5	15,6	14,9
492	21,4	19,3	17,8	15,6	16,0	15,3
480	17,4	15,5	14,4	13,3	15,0	13,7
460	12,9	11,7	10,8	9,3	11,3	10,5
436	5,6	4,4	5,7	5,1	6,2	5,4
405		1,6	2,5	2,3	2,3	2,1
365				1,4	1,4	

[7]) Die Koeffizienten der reinen Gelatine sind in Tabelle I aus meiner oben erwähnten Arbeit entnommen.

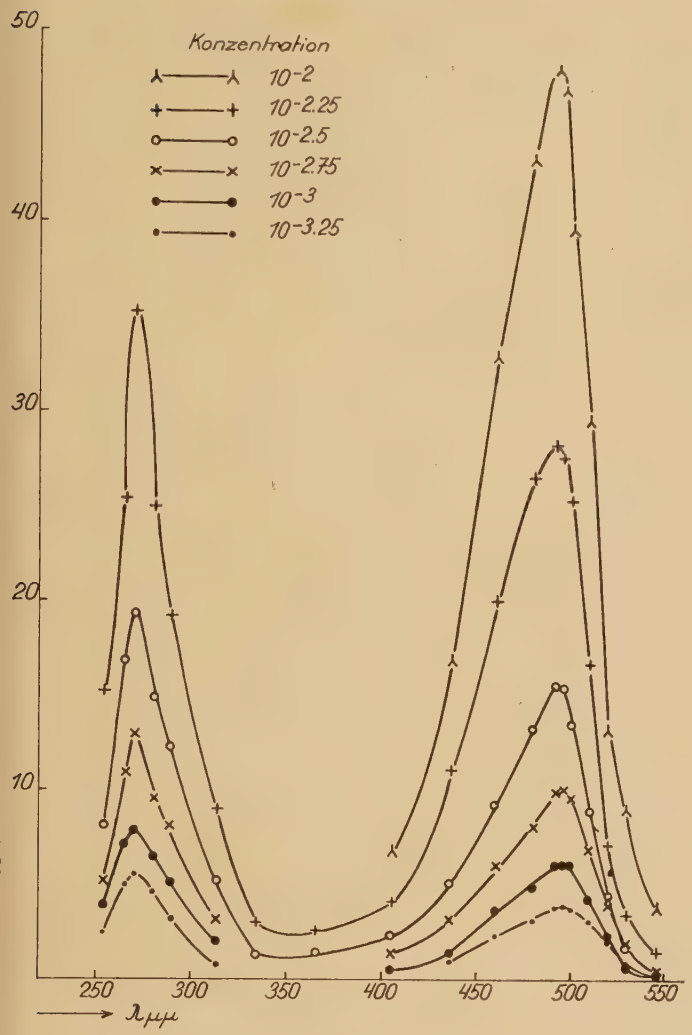


Fig. 1

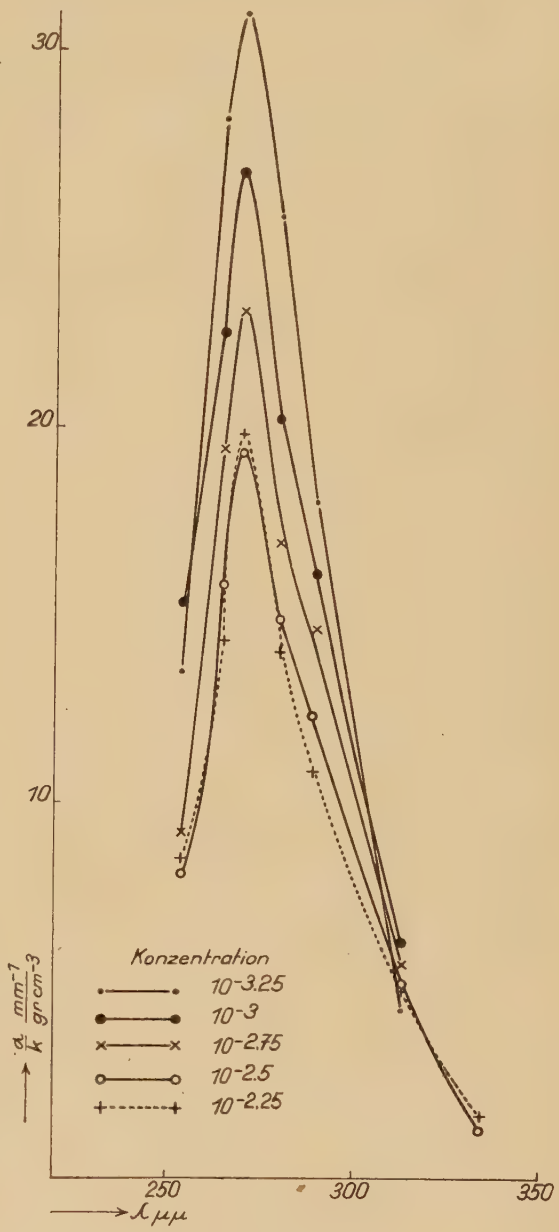


Fig. 2

größeren — besonders in den Bandenmaxima und deren Umgebungen — sukzessive abnimmt, und oberhalb einer gewissen Konzentration konstant wird. (An den Seiten der Banden, wo die Absorptionswerte verhältnismäßig klein sind, überschneiden sich die Kurven ziemlich unregelmäßig, besonders im sichtbaren Spektrum in Fig. 3. Der Grund davon ist wahrscheinlich — wenigstens teilweise — daß sich der Einfluß des Meßfehlers beim Umrechnen auf dieselbe Konzentration in diesem Teile der Banden wesentlich erhöht.) Die sukzessive Abnahme der Extinktion zeigt sich beiläufig bis zur Konzentration $10^{-2,5}$, oberhalb dieser kommen die Kurven so ziemlich in Deckung.

Das Beer'sche Gesetz ist also gültig bei den Konzentrationen oberhalb $10^{-2,5}$ g per ccm. So große Konzentrationen, wo das Gesetz wegen der großen Nähe der Absorptionszentren nicht mehr gültig wäre, waren wegen des großen Wertes der Absorption nicht mehr zu messen.

Mit abnehmender Konzentration im Intervalle $10^{-2,5}$—$10^{-3,25}$ nimmt die Extinktion sukzessive zu, und zwar beiläufig gleichmäßig arithmetisch, wenn die Konzentration nach einer geometrischen Reihe abnimmt.

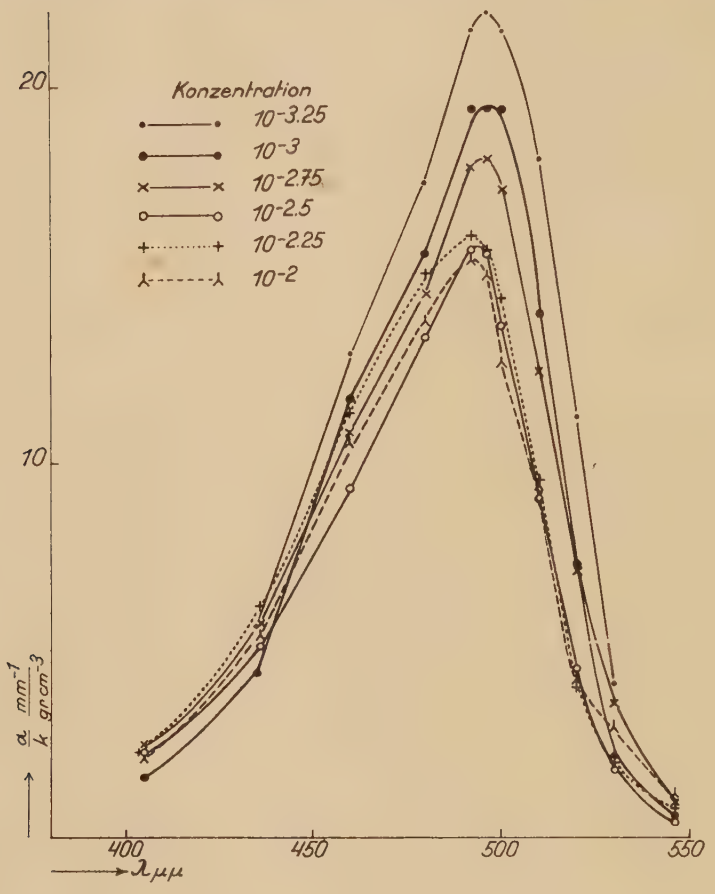


Fig. 3

Man kann das erhaltene Resultat so auffassen, als ob der Absorptionskoeffizient $\bar{\alpha}_k$ des Phosphors abgesehen von dem der reinen Gelatine α_0, noch aus zwei Teilen bestehen würde. Es ist also $\bar{\alpha}_k = \alpha_k + \alpha_0$ und $\alpha_k = k(E_0 + E_k)$, wo E_0 von der Konzentration k unabhängig ist. Das andere Extinktionsglied E_k ist aber von k abhängig, und zwar, wenn $k = \frac{k_0}{r^n}$ ist, wo k_0 die zur Umrechnung als Grund genommene Konzentration ist, r der Quotient für die sukzessive Verminderung des Farbstoffes, also der Konzentration (bei meinen Untersuchungen war $k_0 = 10^{-2,5}$ und $r = 10^{0,5}$), und n die dem untersuchten Konzentrationsbereiche entsprechende positive bzw. negative ganze Laufzahl, dann ist nach den oben gewonnenen Resultaten $E_k = nl$, wo l von der Konzentration unabhängig ist. Es ist also der Absorptionskoeffizient

$$\bar{\alpha}_k = \frac{k_0}{r^n}(E_0 + nl) + \alpha_0,$$

und wenn n zunimmt, also die Konzentration abnimmt, so verursacht das nl-Glied die Zunahme der Extinktion. Es ist natürlich fraglich, wie weit die Formel außer dem untersuchten Konzentrationsgebiet gegen kleinere Konzentrationen gültig bleibt, sie führt jedenfalls auch für unendlich schwach konzentrierte Lösungen zu keinem Widerspruch, da wegen

$$r > 1, \qquad \lim_{n=\infty} \bar{\alpha}_k = \alpha_0$$

ist.

Das Verhalten der festen Gelatinephosphore in bezug auf ihre Absorption ist den von Söderborg und Plaats untersuchten flüssigen Farbstofflösungen ganz ähnlich. Es ist naheliegend anzunehmen, daß das Abweichen vom Beer'schen Gesetze auch bei den festen Lösungen mit der Fluoreszenzemission im Zusammenhange steht, und zwar ist es möglich, daß derjenige Teil der Absorption $\left(\frac{k_0}{r^n} nl\right)$, welcher die Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes verursacht, auch hier zur Erregung der Fluoreszenz verbraucht wird. Die Entscheidung dieser Frage ist noch nicht möglich, da die Fluoreszenzemission der Gelatinephosphore überhaupt noch nicht untersucht ist, Forschungen in solcher Richtung sind im Gange.

Zusammenfassung.

Es wurde das Beer'sche Gesetz in bezug auf feste Gelatine-Farbstoffphosphore untersucht.

Der untersuchte Farbstoff war Rhodulin Orange N, dessen Phosphoreszenzemission sehr bedeutend ist. Die Absorption wurde in einem Konzentrationsbereiche von 10^{-2}—$10^{-3,5}$ g Farbstoff per ccm Gelatine im sichtbaren und ultravioletten Spektrum bestimmt.

Bei gewissen großen Konzentrationen folgt der Gelatinephosphor dem Beer'schen Gesetze, bei kleineren Konzentrationen aber ist die Extinktion nicht konstant, sondern sie wächst arithmetisch, wenn die Konzentration nach einer geometrischen Reihe sinkt.

Die Resultate sind mit den von anderen Autoren über flüssige Farbstofflösungen ge-

fundenen im Einklang. Es liegt nahe anzunehmen, daß derjenige Anteil der Absorption, welcher die Abweichung vom Beer'schen Gesetz verursacht, zur Fluoreszenzerregung verbraucht wird.

* * *

Vorstehende Arbeit wurde mit den Mitteln der Rockefeller Foundation im Institut für Experimentalphysik der Kgl. ungarischen Horthy Miklos Universität vollendet. Herrn Prof. Dr. Paul Fröhlich bin ich für seine Unterstützung und ständiges Interesse zu größtem Danke verpflichtet.

Über die Theorien des osmotischen Druckes.

Von Wilmot V. Metcalf (Clinton, N. Y., U. S. A.).)*

(Eingegangen am 25. November 1940)

In einer kürzlich in der Kolloid-Zeitschrift veröffentlichten Arbeit diskutiert A. Thiel[1]) einen in der gleichen Zeitschrift erschienenen Artikel von mir[2]) über die Druck-Gleichgewichts-Theorie des osmotischen Drucks, und zwar diskutiert er nicht eigentlich die Prinzipien dieser Theorie, sondern bringt vier Einwände dagegen vor:

1. Die Einführung des gelösten Stoffes bringt nicht immer eine Volumzunahme hervor, wie es die Theorie verlangt.

2. Die Theorie ist überflüssig; denn die osmotischen Erscheinungen lassen sich hinreichend deuten auf Grund der Membran-Lösungstheorie vom Zustand des Lösungsmittels in der Membran, ohne daß man ein Druck-Gleichgewicht anzunehmen braucht.

3. Die Theorie behandelt Drucke, die der direkten Messung nicht zugänglich sind.

4. Die Richtung des osmotischen Fließens, das ja mehr entgegen als in der gleichen Richtung wie der hydrostatische Überdruck erfolgt, kann nicht erklärt werden unter der Voraussetzung, daß das Lösungsmittel sich in der Membran im flüssigen Zustande befindet.

1. Bei der Diskussion der Druck-Gleichgewichts-Theorie sollte man immer im Auge behalten, daß sie, wie es in meiner Arbeit auch dargestellt ist, ohne Abänderung nur für ideale Lösungen gilt; genau so, wie die idealen Gasgesetze ohne Modifikation auch nur für ideale Gase zutreffen. In beiden Fällen bringen Abweichungen vom Idealzustand Komplikationen mit sich. Aber diese heben die Grundgedanken durchaus nicht auf, die auf den idealen Zustand passen. Sie werden einfach diesen hinzugefügt, und das Ergebnis besteht aus der Summe der Effekte einmal der Ursachen, die im Idealzustand am Werke sind und weiter der zusätzlichen komplizierenden Ursachen. Um nun die verwickelten Fälle verstehen zu können, ist es notwendig, zunächst einmal die einfache, ideale Situation zu erfassen. Meine Arbeit beschäftigte sich nur mit idealen Lösungen, aber die Grundsätze des Druck-Gleichgewichts sind ebensogut anwendbar auf die wirklichen verwickelten Fälle, wie auf die idealen. Im Idealfall beispielsweise geht keine chemische Reaktion zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel vor sich, und der Zusatz des zu lösenden Stoffes zum Lösungsmittel bei der Darstellung der Lösung ergibt immer ein Volumen, das größer ist als das des reinen Lösungsmittels, bevor der gelöste Stoff zugesetzt wurde. Wenn eine chemische Reaktion dabei auftritt, ändern sich die molekularen Bedingungen und die Volumverhältnisse. Aber die Grundzüge des Druck-Gleichgewichts passen auf die neue Situation ebenso wie auf den idealen Zustand. Dies trifft zu, ganz gleich, was für ein Volumen bei der Lösungsherstellung entsteht. Der gelöste Stoff, gleichgültig, welcher Art er ist, unterliegt der Molekularbewegung und übt auf diese Weise einen thermischen Druck aus, der die Tendenz hat, die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung zu vermindern. Dies genügt wohl als Antwort auf den ersten der oben erwähnten vier Einwände.

2. Ist die Druck-Gleichgewichts-Theorie als kinetische Erklärung des osmotischen Drucks überflüssig? Wie ich es ansehe, ist die Theorie eine zwangsläufige Ableitung aus der kinetischen Theorie der Materie, oder stellt vielmehr einen wesentlichen Teil der kinetischen Theorie dar. Infolgedessen ist ihre Ablehnung als überflüssig gleichbedeutend mit der Ablehnung der kinetischen Theorie der Materie, die dann auch als überflüssig zu bezeichnen wäre.

---

*) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).
[1]) A. Thiel, Kolloid-Z. **91**, 316 (1940).
[2]) W. V. Metcalf, Kolloid-Z. **90**, 11 (1940).

Die kinetische Theorie nimmt an:

a) daß die Materie aus Molekeln zusammengesetzt ist,

b) daß die Molekeln in Flüssigkeiten eine anziehende Wirkung aufeinander ausüben, die die Tendenz hat, sie näher zusammenzubringen und somit das Volumen der Flüssigkeit zu verringern. Dadurch entsteht der sogenannte Kohäsivdruck (Binnendruck),

c) daß sich die Molekeln in ungeordneter Bewegung befinden, die bestrebt ist, sie weiter voneinander zu entfernen. So entsteht der sogenannte thermische Druck. A. Thiel nimmt die Existenz der Molekeln und dieser beiden inneren Drucke als gegeben an[3]), ungeachtet der Tatsache, daß die beiden inneren Drucke nicht direkt gemessen werden können.

Wenn diese drei Annahmen der kinetischen Theorie zutreffen, dann ist klar,

d) daß das Volumen einer gegebenen Flüssigkeitsmenge nur konstant bleiben kann, wenn zwischen den inneren Drucken und dem auf die Flüssigkeitsmenge ausgeübten äußeren Druck Gleichgewicht herrscht.

Weiterhin ist es eine experimentell bewiesene Tatsache, daß durch eine Volumänderung das Gleichgewicht automatisch wiederhergestellt wird, wenn es durch Änderung eines der betreffenden Drucke gestört worden ist. Aus dieser experimentellen Tatsache und aus den oben erwähnten vier Grundsätzen der kinetischen Theorie läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß

e) eine gegebene Änderung der Dichte einer Flüssigkeitsmenge eine größere Änderung des thermischen als des Kohäsivdrucks zur Folge hat. Ich glaube, das geht auch aus meinem oben erwähnten Artikel (S. 14) klar hervor.

Die experimentellen Tatsachen des osmotischen Drucks lassen sich deduktiv als zwangsläufige Folgerungen ableiten, wenn man auf die experimentellen Verhältnisse diese fünf Grundsätze anwendet, von denen jeder einen wesentlichen Teil der kinetischen Theorie der Materie darstellt. Meine Arbeit (siehe Seiten 15 und 16) hat dies wohl klargestellt, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel als freie Flüssigkeit hindurchgeht. Das trifft meiner Meinung nach in gleicher Weise für die Fälle der andersartigen Zustände des Lösungsmittels in der Membran zu, die die beiden, weiter unten zu besprechenden Theorien annehmen. Die Theorie behandelt mit gleichem Erfolg die verschiedenen anderen Erscheinungen, die mit der Erscheinung der Osmose ursächlich verknüpft sind, wenn dies auch in meiner Arbeit nicht diskutiert worden ist.

Die Deutung des osmotischen Drucks auf Grund der Druck-Gleichgewichts-Theorie folgt also, meiner Ansicht nach, deduktiv aus der kinetischen Theorie der Materie, und die Ablehnung der einen ist gleichbedeutend mit der Ablehnung der anderen. Wenn die Moleküle und die beiden Innendrucke als tatsächlich existierender Teil der experimentellen Situation angenommen werden, dann kann keine Deutung der Sachlage vollständig sein, die nicht von jedem einzelnen und von der Rolle, die jedes einzelne spielt, Rechenschaft ablegt. Dies beantwortet, wie ich meine, den zweiten, dritten und vierten der vier weiter oben erwähnten Einwände. Die Theorie kann — ich habe wenigstens diesen Eindruck — nur dann überflüssig sein, wenn die kinetische Theorie der Materie überflüssig ist. Wenn die obige Überlegung richtig ist, dann erklärt die Theorie tatsächlich das alte Problem, warum das osmotische Fließen dem hydrostatischen Überdruck eher entgegen als in seiner Richtung erfolgt. Und die beiden nicht meßbaren inneren Drucke sind tatsächlich an der physikalischen Situation beteiligt.

Seit der Niederschrift meines letzten Artikels hat sich meine Ansicht von dem Tatbestand etwas geändert. Dies hat aber meine Überzeugung nicht geschwächt, sondern vielmehr bestärkt, daß nämlich die Druck-Gleichgewichts-Theorie eine befriedigende und zwangsläufige Erklärung der osmotischen Erscheinungen bietet.

Mit dem Zustand, in dem sich das Lösungsmittel beim Passieren der Membran befindet, haben sich drei Theorien beschäftigt.

Theorie 1 sagt aus, daß die Membran dem flüssigen Lösungsmittel den Durchtritt gestattet, daß also das Lösungsmittel sich im flüssigen Zustande befindet, während es durch die Membran hindurchtritt. In diesem Falle tritt auf keiner Seite der Membran eine Grenzfläche des flüssigen Lösungsmittels auf. Wenn nun die Membran für das flüssige Lösungsmittel passierbar ist, dann kann sie im Gleichgewichtszustande nicht auf den beiden Seiten eine Differenz des hydrostatischen Druckes dieses Lösungsmittels aufrechterhalten. Wie ich schon in meiner früheren Arbeit gezeigt habe, hat in diesem Falle das Argument A. Thiels, daß das Gelöste auf die Membran keinen größeren Druck ausüben kann als auf die übrigen umgebenden Wandungen

[3]) A. Thiel, Z. physik. Chem. **178**, 182 (1937); Kolloid-Z. **91**, 317 (1940); Z. Elektrochem. **46**, 129 (1940).

des Gefäßes, keine Gültigkeit[4]). In diesem Falle stellt der nach außen gerichtete Druck auf die Membran tatsächlich den thermischen Druck des Gelösten dar. Dieser Druck, der gegen die Membran, die er nicht passieren kann, gerichtet ist und der auch nach oben gegen die freie Oberfläche der Lösung stößt, aus der er nicht entweichen kann, hat die Tendenz, das Volumen der Lösung zu vermehren und so die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung zu verringern. Dieser Vorgang dauert an, bis er durch den entstehenden hydrostatischen Druck zu einem Gleichgewicht kommt.

Theorie 2, die „Dampf-Sieb"-Theorie, besagt, daß die Membran dem flüssigen Lösungsmittel keinen Durchgang durch seine Poren gestattet, wohl aber dem Dampf des Lösungsmittels. Diese Theorie wurde, soviel ich weiß, zum ersten Male von Callender[5]) vorgeschlagen.

A. Thiel beschreibt in seiner früheren Arbeit[6]) diese und auch die weiter unten betrachtete dritte Theorie, bevorzugte aber offensichtlich die dritte Anschauung. In meiner Arbeit nun brachte ich gegen die Dampf-Sieb-Theorie Einwände vor, als ob diese die von ihm unterstützte Theorie sei. Das war eine unverzeihliche Nachlässigkeit, für die ich ihn um Entschuldigung bitten möchte.

Theorie 3, die Membran-Lösungs-Theorie, nimmt ebenfalls an, daß die Membran für das flüssige Lösungsmittel undurchlässig ist. Dagegen besagt sie, daß das Lösungsmittel in der Membransubstanz löslich ist und, nach A. Thiel, mit ihr eine verdünnte Lösung bildet; daß also das Lösungsmittel in der Membran in einem Verteilungszustand vorliegt, der etwa dem gasförmigen zu vergleichen wäre. Diese Membran-Lösungs-Theorie stammt meiner Meinung nach von Lhermite[7]).

Sowohl nach der letzteren Anschauung als auch nach Theorie 2 bildet das flüssige Lösungsmittel an den beiden Seiten der Membran Grenzflächen. In diesem Falle aber kann die Membran eine hydrostatische Druckdifferenz auf ihren beiden Seiten aufrechterhalten. In diesen Fällen kann, wie A. Thiel sehr eindeutig gezeigt hat, der thermische Druck des Gelösten keinen merklichen Druck auf die Membran ausüben.

In diesen beiden Fällen kommt der nach außen gerichtete Druck auf die Membran durch den hydrostatischen Druck auf der Seite der Lösung zustande. Der thermische Druck des gelösten Stoffes wirkt so, als ob die Lösung sich in einem gewöhnlichen offenen Gefäße befände. Er hat die Tendenz, die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung auf einem kleineren Wert zu halten als die Dichte des reinen Lösungsmittels auf der anderen Seite beträgt. Dies dauert so lange an, bis der entstehende hydrostatische Überdruck auf der Lösungsseite, der die entgegengesetzte Tendenz hat, ein Gleichgewicht bewirkt.

In meiner vorherigen Arbeit versuchte ich, Theorie 1 gegen die Dampf-Sieb-Theorie zu verteidigen. Wie ich es jetzt ansehe, drückt jede der drei Anschauungen einen möglichen Zustand des Lösungsmittels in der Membran aus. Jede von ihnen würde in einem gegebenen Falle Resultate liefern, die mit den experimentellen Tatsachen des osmotischen Drucks in Einklang stehen. Aber keine würde eine umfassende Deutung der Erscheinungen geben können, wenn der gelöste Stoff keinen thermischen Druck ausübte. Die Druck-Gleichgewichts-Theorie paßt auf jeden der drei Fälle, soweit sie tatsächlich existiert, und gibt in jedem Falle eine befriedigende und folgerichtige kinetische Deutung der osmotischen Erscheinungen. Dies läßt sich im einzelnen leicht zeigen.

Wenn sich in einer Lösung Molekeln des gelösten Stoffes befinden, so müssen diese sich in thermischer Bewegung befinden, wenn man die kinetische Theorie als gültig voraussetzt. Der in der Lösung befindliche gelöste Stoff muß also einen thermischen Druck ausüben.

Bei der Darstellung einer idealen Lösung, wenn also der zu lösende Stoff in das Lösungsmittel eingebracht werden könnte, ohne daß eine Zunahme des vom Lösungsmittel eingenommenen Volumens erfolgt, würde die molekulare Dichte der Flüssigkeitsmenge erhöht werden. Nach Satz e) der oben erwähnten fünf Grundsätze der kinetischen Theorie würde dies den thermischen Druck der Masse stärker steigern als ihren Kohäsivdruck. Ohne Zunahme des äußeren Drucks wäre ein Gleichgewicht unter diesen Bedingungen unmöglich. Es würde eine spontane Volumzunahme erfolgen, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt sein würde. Diese Volumenzunahme stellt das Gleichgewicht deshalb wieder her, weil sie — nach Grundsatz e) — den thermischen Druck stärker verringert als den Kohäsivdruck, bis der Überschuß des thermischen über den Kohäsivdruck wieder

[4]) A. Thiel, Z. physik. Chem. **178**, 384 (1937); Kolloid-Z. **91**, 316 (1940); Z. Elektrochem. **46**, 130 (1940); Kolloid-Z. **90**, 13 (1940).

[5]) Callender, Proc. Roy. Soc. Ser. A, **80**, 467 (1908); Z. physik. Chem. **63**, 641 (1908).

[6]) A. Thiel, Z. physik. Chem. **178**, 384 (1937).

[7]) Lhermite, Ann. Chim. phys. (3) **43**, 420 (1855).

genau gleich dem unveränderten äußeren Druck geworden ist.

Das eigentliche Ergebnis ist also: Bei der Herstellung der idealen Lösung wird das vom Lösungsmittel eingenommene Volumen größer, als es beim reinen Lösungsmittel war. Die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung ist also geringer als die Dichte des reinen Lösungsmittels.

Aber die Verdampfungstendenz des flüssigen Lösungsmittels, einerlei, ob es rein vorliegt oder als Bestandteil einer Lösung, wird bestimmt durch seinen thermischen Druck, der die Tendenz hat, die Molekeln entweichen zu lassen, vermindert um den Kohäsivdruck, der diese zurückzuhalten sucht. Nun ist, wie bereits weiter oben gezeigt wurde, die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung geringer als im reinen Zustand — nach Grundsatz e) bedeutet aber geringere Dichte geringeren Überschuß des thermischen über den Kohäsivdruck — und somit ist die Tendenz der Lösungsmittelmolekeln, zu entweichen, in der Lösung geringer als im reinen Lösungsmittel.

Diese Tendenz zum Entweichen wird sich je nach dem Zustand in der Membran äußern als ein Diffusionsdruck, der Diffusion des flüssigen Lösungsmittels durch die Membran in die angrenzende Flüssigkeit bewirkt (Theorie 1), oder als Dampfdruck, mit der Tendenz, Verdampfung in die Poren der Membran hinein zu verursachen (Theorie 2), oder als Lösungsdruck mit der Tendenz, auf der einen Seite der Membran Lösungsvorgänge zu bewirken und auf der anderen Seite freie Flüssigkeit austreten zu lassen (Theorie 3). Diese drei Erscheinungsformen der Tendenz, zu entweichen, sind alle thermodynamisch äquivalent. In jedem Falle ist die Differenz der Bestrebungen, zu entweichen, auf den beiden Seiten zurückzuführen auf den thermischen Druck des gelösten Stoffes in der Lösung, und in jedem Falle ist der Überschuß auf der Seite des Lösungsmittels gleich der Differenz des Dampfdruckes zwischen den beiden freien Flüssigkeitsgrenzflächen in der Pfeffer'schen Versuchsanordnung.

Wenn wir die obigen Überlegungen als zutreffend ansehen, dann bleibt noch die Frage: Welchen Beweis haben wir bei jeder einzelnen Theorie dafür, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse in der Membran in einigen oder allen Fällen osmotischen Drucks wiedergibt?

Am zweifelhaftesten erscheint Theorie 2. Zwei von den drei Einwänden, die ich in meiner früheren Arbeit (siehe S. 13) gemacht habe, deuten zweifelsfrei darauf, daß diese Anschauung in den meisten Fällen nicht zutrifft.

Bigelow[8]) hat unter Verwendung von gewöhnlichem unglasiertem Porzellan als semipermeable Membran den Maximaldurchmesser der Poren gemessen, bei welchen osmotischer Druck beobachtet werden konnte. Er fand diesen Durchmesser viel größer als den der Lösungsmittelmoleküle. Das deutet darauf, daß in diesem Falle wahrscheinlich Theorie 1 Gültigkeit besitzt, und es zeigt wohl eindeutig, daß die Membran-Lösungs-Theorie auf diesen Fall keine Anwendung finden kann. Wenn unter diesen Bedingungen nichtflüchtige Salze durch die Membran diffundieren können, dann scheint dies auch Theorie 2 als auf diesen Fall nicht anwendbar auszuschalten. Experimentelle Daten zu diesem Punkte sind mir nicht bekannt. Die Frage der Anwendbarkeit der Dampf-Sieb-Theorie auf diesen Fall müßte experimentell weiter untersucht werden. Nachdem die Membran soviel Lösungsmittel adsorbiert hat, wie sie nur aufsaugen kann, könnte sie herausgenommen werden, ihre Oberflächen getrocknet und die Membran schließlich der Einwirkung von Hitze unterworfen werden, um zu zeigen, ob nicht mehr Lösungsmittel ausgetrieben werden kann, als in ihr in Form von Dampf existiert haben könnte.

Viele Substanzen, die als semipermeable Membranen verwendet werden können, absorbieren große Lösungsmittelmengen und nehmen dabei merklich an Größe zu. Die Meinungen der Kolloidchemiker scheinen darüber auseinanderzugehen, welcher Prozentsatz dieses absorbierten Lösungsmittels — wenn überhaupt — in der Membran als „freies", wieviel als „gebundenes" vorliegt.

Wenn in diesen Membranen nur freies Lösungsmittel vorliegt, würde dies Theorie 1 unterstützen. Existiert nur Lösungsmittel in gebundenem Zustande, dann fände dadurch die Membran-Lösungs-Theorie eine Stütze. Doch würde in letzterem Falle das Lösungsmittel eine konzentrierte und nicht eine verdünnte Lösung mit der Membransubstanz bilden. Es wäre immerhin noch möglich, daß die Differenz der Lösungsdrucke auf den beiden Seiten äquivalent ist der Differenz der Dampfdrucke oder der Diffusionsdrucke der Flüssigkeit in den anderen Fällen. Es erscheint nicht unmöglich, daß es öfter vorkommt, daß sowohl Theorie 1 wie auch Theorie 3 im gleichen experimentellen Falle anteilig angewandt werden können.

Bigelow[9]) verdanken wir eine interessante Zusammenstellung der verschiedenen Theorien

[8]) Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1194 (1909).
[9]) Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1689 (1907).

über den Zustand des Lösungsmittels in der Membran.

Weiteres experimentelles Material ist nötig, um zu entscheiden, inwieweit jede der drei Theorien auf die tatsächlichen Fälle von Osmose angewandt werden kann. Der Punkt, auf den nach meiner Meinung nachdrücklich hingewiesen werden muß, ist, daß in allen Fällen die Druck-Gleichgewichts-Theorie die Erklärung vervollständigt und die kinetischen Verhältnisse klärt.

Zusammenfassung.

Vier Einwände gegen die Druck-Gleichgewichts-Theorie des osmotischen Drucks werden diskutiert.

Drei Anschauungen über den Zustand des Lösungsmittels beim Durchgang durch die Membran werden diskutiert und jede für bestimmte Osmosefälle als möglich erkannt.

Es wird gezeigt, daß jede dieser Theorien sich mit der Druck-Gleichgewichts-Theorie in Einklang befindet und daß diese als ein Faktor bei der kinetischen Deutung des osmotischen Drucks unentbehrlich ist.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst.

Lösungen mit anomaler Zähigkeit.

Von Karl Boedeker (Frankfurt a. M.-Höchst).

(Eingegangen am 7. Januar 1941)

Die Untersuchung der Zähigkeit kolloider Lösungen ermöglicht häufig nähere Einblicke in den Aufbau dieser Lösungen. Insbesondere lassen sich dadurch Aufschlüsse über das Teilchenvolumen, und zwar

a) über die wahre Solvatation und
b) die Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen

erlangen[1]).

Gelegentlich anderer Arbeiten machten wir in den Jahren 1936/37 einige Beobachtungen nach dieser Richtung, die damals, weil außerhalb des unmittelbar behandelten Arbeitsgebietes liegend, nicht weiter verfolgt werden konnten. Auch jetzt besteht für den Verfasser für die weitere Bearbeitung infolge anderweitiger Inanspruchnahme keine Gelegenheit. Die Beobachtungen erscheinen aber doch so beachtenswert, daß sie im nachstehenden unter Verzicht auf eingehende theoretische Betrachtungen mitgeteilt werden sollen.

Wir beschäftigten uns seinerzeit mit Polyglykoläthern bestimmter organischer Stoffe, und zwar in erster Linie mit Alkylphenolpolyglykoläthern und deren wässerigen Lösungen. Die Konstitution solcher Äther folgt der allgemeinen Formel:

$$R \cdot C_6H_4(OCH_2 \cdot CH_2)_n \cdot OH.$$

Hier bedeutet R einen höheren Alkylrest, z. B. Oktyl, Isooktyl, Dodecyl usw. Solange in der Formel n eine kleine Zahl darstellt, etwa n = 5, sind die Körper wasserunlöslich. Mit zunehmendem n nimmt die Wasserlöslichkeit zu. Die Anfangsglieder bis etwa n = 20 sind flüssig. Darüber hinaus werden sie wachsartig fest. Die besonderen, im nachstehenden zu beschreibenden Zähigkeitserscheinungen zeigen Körper mit mittlerem n-Wert, z. B. n = 10—12, d. h. Körper, die 10—12 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Alkylphenol enthalten.

Aus diesen Polyglykoläthern und Wasser lassen sich Mischungen in jeder beliebigen Zusammensetzung herstellen. Erwärmt man eine solche klare Lösung, so tritt bei einer bestimmten Temperatur[2]) eine Trübung auf, die auf das Aufspalten in zwei flüssige Phasen zurückzuführen ist. Der Dichteunterschied beider Komponenten führt nach einiger Zeit eine Trennung in zwei Schichten herbei. Diese Abscheidung einer zweiten Phase tritt bereits bei kleinster Konzentration des Äthers auf. Offenbar ist also die Löslichkeit der Phasen ineinander sehr gering. Bei Abkühlung unter die Trübungstemperatur wird die Mischung sofort wieder einphasig. Der Vorgang ist also streng reversibel. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß die eine Phase praktisch reines Wasser ist, während in der anderen Phase der gesamte Polyglykoläther und noch ein gewisser Anteil Wasser enthalten ist. Dieser Wassergehalt wird niedriger, wenn die Abtrennung bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Nachstehende Tabelle gibt das Volumenverhältnis in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur von einer Lösung, die

[1]) Mc Bain, J. physic. Chem. **30**, 239 (1926); W. Philippoff, Kolloid-Z. **85**, 324 (1938).

[2]) Für diese Temperatur sei im folgenden der Ausdruck: Trübungspunkt (TP) benutzt.

Tabelle I.

Abscheidungs-temperatur °C	Volumen der Hydratphase Proz.	Polyglykoläther-gehalt in der Hydratphase Proz.
62	100	10,0
65	90	11,1
72	67	14,9
76	59	17,0
80	47	21,3
85	44	22,7
91	30	33,3
94	25	40,0
100	14	71,5

ursprünglich 10 Raumteile Polyglykoläther und 90 Raumteile Wasser enthält.

Bei 100° C entfallen somit in der Hydratphase auf 10 Raumteile Polyglykoläther nur noch 4 Raumteile Wasser. Andererseits nimmt bei 62° C die Polyglykolätherphase 100 Raumteile ein, d. h. die ganze Lösung bleibt einphasig. Unterhalb dieser Temperatur ist für die genannte Konzentration der Mischung niemals eine Zweiphasigkeit zu erreichen. Die Tabelle I kann auch so aufgefaßt werden, daß die Temperaturen in Spalte 1 die Trübungspunkte für die jeweils in Spalte 3 stehenden Konzentrationen darstellen. Der TP liegt also um so niedriger, je verdünnter die Mischungen sind; dies gilt natürlich auch für die Mischungen unter 10 Proz., wie besondere, hier nicht aufgeführte Messungen ergaben. Von der Konstitution des Polyglykoläthers ist der TP maßgeblich beeinflußt. Er liegt bei gleicher Konzentration um so höher, je länger die Äthylenoxydkette ist. Für große n-Werte rückt er auf über 100° C, so daß er dann unter normalen Druckverhältnissen nicht mehr beobachtet werden kann.

Das Auffallendste an diesen Lösungen ist nun das Verhalten der Zähigkeit. In Lösungen von niedriger Konzentration nimmt die Zähigkeit mit steigender Temperatur bei Annäherung an den TP stark zu. Bei Überschreiten des TP tritt Entmischung ein, und es bildet sich eine Emulsion aus Polyglykolätherhydrat in Wasser gemäß Tabelle 1. Der Zähigkeitswert geht dann sprunghaft auf annähernd den Wert des reinen Wassers zurück. Tabelle II gibt für eine 5- und 10proz. Lösung den Verlauf der Zähigkeit, wie sie im Höppler-Viskosimeter gemessen wurde.

Der Verlauf der Zähigkeitskurve bei Annäherung an den TP scheint besonders bemerkenswert. Aus dem Schrifttum sind dem Verfasser keine Systeme bekannt, die eine derartige auffallende Zunahme der Zähigkeit mit der Temperatur aufweisen. Die Form der Kurve ist von Fall zu Fall verschieden. Sie hängt stark von der Konzentration ab in der Weise, daß bei höherer Konzentration die Kurve flacher wird und schließlich einen abfallenden Verlauf annimmt. Die Form der Zähigkeitskurve kommt offenbar durch das Zusammenwirken mehrerer Einflüsse zustande:

Tabelle II.

Temperatur °C	Zähigkeit, Zentipoisen 5 Proz.	10 Proz.
20	1,50	2,22
30	1,27	2,05
40	1,21	2,12
50	1,25	2,40
60	1,40	2,88
65	1,51	3,05
70	0,58	1,72
75	0,53	0,50

1. Zunächst hat man die normale Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur wie bei allen Flüssigkeiten.

2. Über diese monotone Abnahme überlagert sich nun, vor allem bei verdünnten Lösungen, ein Zähigkeitsanstieg. Dieser muß mit der Stärke der Hydratation zusammenhängen. Man muß hier nun wieder zwei Einflüsse gegeneinander abwägen: die reine Hydratation durch Anlagerung von Wasserhüllen wird mit zunehmender Temperatur geringer („Wahre Solvatation" nach Philippoff). Dies geht schon daraus hervor, daß die Wärmetönung beim Zusammengeben von Wasser und Polyglykoläther bei höherer Temperatur geringer ist als bei niedriger Temperatur. Durch diese Verminderung der Wasserbindung aber werden jetzt nebenvalenzähnliche Bindungskräfte frei, die eine Verkopplung der einzelnen Moleküle ermöglichen und eine Vernetzung der kettenförmigen Einzelmoleküle zu einem Gerüst verursachen. In diesem Gerüst wird außerdem rein mechanisch Wasser immobilisiert. Als Folge hiervon haben wir eine Vergrößerung der im Lösungsmittel schwimmenden Teilchen und eine Verminderung der als Lösungsmittel zur Verfügung stehenden freien Wassermoleküle. Beides zusammen muß sich in einer Zähigkeitszunahme auswirken. In seinem Buch „Textilhilfsmittel" (Wien 1939) spricht Chwala auf Seite 66 von Bindung von Wassermolekülen durch „Wasserstoffbrücken"; diese seien in der Hitze teilweise abspaltbar, so daß es zu einer Teilchenvergrößerung und evtl. zu Trübungserscheinungen komme. Die Vorstellung von der Teilchenvergröberung infolge

Abspaltung von „Wasserstoffbrücken" gibt eine willkommene Ergänzung zu unserem Erklärungsversuch für die Zähigkeitszunahme mit steigender Temperatur. Auch für die Entstehung der zweiten flüssigen Phase bietet diese Vorstellung von den Wasserstoffbrücken und ihrem nebenvalenzähnlichen Charakter eine ungezwungene Erklärungsmöglichkeit, wenn auch Chwala noch nicht erkannt hat, daß eben diese neue Hydratphase die Ursache der von ihm beobachteten Trübung ist.

Es sei bemerkt, daß qualitativ ähnliche Beobachtungen auch an wässerigen Lösungen von Methylzellulose gemacht wurden, die ebenfalls mit dem kettenartigen Aufbau der Methylzellulose-Moleküle zusammenhängen; im nachfolgenden wird hierauf noch näher eingegangen.

Hervorzuheben ist auch der Verlauf der Zähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei gleichbleibender Temperatur. Tabelle III gibt die Zähigkeit von Lösungen zunehmender Konzentration, und zwar bei den Temperaturen 20° und 50° C.

Tabelle III.

Raumteile		Zähigkeit, Zentipoisen	
Wasser	Polyglykoläther	20° C	50° C
100	0	1,00	0,55
90	10	2,22	2,40
80	20	21,4	16,8
60	40	433,0	52,8
40	60	1369,0	85,5
20	80	492,0	62,0
0	100	372,0	64,9

Die Zähigkeit überschreitet hiernach bei etwa 60 Teilen Polyglykoläther ein ziemlich scharf ausgeprägtes Maximum. In manchen Fällen ist das Maximum so stark ausgeprägt, daß die Mischung überhaupt nicht mehr flüssig ist, sondern zu einem festen Körper erstarrt. Im polarisierten Licht erkennt man, daß diese festen Mischungen optisch stark anisotrop sind. Sie erscheinen aus feinsten, stark doppelbrechenden Lamellen aufgebaut.

Die gesamten hier beschriebenen Solvatationsverhältnisse wurden bisher nur an rein wässerigen Lösungen beobachtet. Bei Zusatz anderer Lösungsmittel zu den wässerigen Lösungen, z. B. von Alkoholen, oder bei Verwendung reiner anderer Lösungsmittel, z. B. von Kohlenwasserstoffen, treten die Erscheinungen nicht auf. Dagegen bleiben die Erscheinungen bei Gegenwart von Elektrolyten erhalten. Es zeigt sich dabei, daß durch Elektrolytzusatz der TP je nach Art des Anions nach oben oder unten verschoben wird. So setzt Rhodanid oder Jodid den TP deutlich herauf, während ihn Chlorid oder Sulfat stark herabdrückt. Damit in Zusammenhang steht bei den erstgenannten Anionen die Entstehung wasserreicherer Hydrate, während bei den letztgenannten Anionen die Hydrate wasserärmer ausfallen (auf gleiche Temperatur bezogen). Wir begegnen hier einer Übereinstimmung mit Erscheinungen, die an wässerigen Methylzelluloselösungen gefunden und von Heymann[3]) beschrieben wurden. Bekanntlich ist Methylzellulose nur in kaltem Wasser löslich und fällt oberhalb einer bestimmten Temperatur, die wohl dem hier beschriebenen TP vergleichbar ist, als fester Körper aus. Auch hier zeigt sich genau der gleiche Einfluß verschiedener Anionen auf die Abscheidungstemperatur. Eine Zunahme der Zähigkeit von Methylzelluloselösungen kurz vor der Fälltemperatur wurde ebenfalls beobachtet, wie aus nicht veröffentlichten Untersuchungen von F. Patat hervorgeht. Man hat es hier also wohl mit ähnlichen Vorgängen zu tun; da ja auch die Methylzellulose-Moleküle kettenförmig aufgebaut sind, war dies vorauszusehen; daß der Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Temperatur quantitativ ein anderer ist, indem nämlich bei der Methylzellulose der Anstieg sich erst viel näher an der Fälltemperatur bemerkbar macht, ist auf den wesentlich verschiedenen Aufbau der Ketten zurückzuführen. Eine eingehende Untersuchung der Erscheinungen war im Falle der Methylzellulose nicht möglich, da der bei Temperaturzunahme ausfallende Körper fest ist, so daß Zähigkeitsbestimmungen, die sich bei uns als besonders fruchtbar erwiesen haben, dort nach Lage der Verhältnisse nicht durchführbar sind.

Zusammenfassung.

In wässerigen Lösungen von bestimmten langkettigen Polyglykoläthern treten bemerkenswerte Solvatationsvorgänge auf, die zu einem bisher nicht beobachteten starken Ansteigen der Zähigkeit mit der Temperatur führen. Oberhalb einer bestimmten Temperatur zerfallen diese Lösungen in zwei Phasen. Der Zähigkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt ein Maximum für bestimmte mittlere Konzentrationen. Die Erscheinungen werden durch das Zusammenwirken von Solvatation und Immobilisierung des Lösungswassers erklärt. Der Einfluß des Zusatzes von Elektrolyten wird erörtert. Auf Zusammenhänge mit wässerigen Lösungen von Methylzellulose wird hingewiesen.

[3]) Heymann, Trans. Faraday Soc. London 31, 846 (1935).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Beobachtungen über die Scherelastizität an der Oberfläche von Suspensionen und Solen, insbesondere von Fibrinogenlösungen.

Von Werner Grüning (Würzburg). (Eingegangen am 14. Januar 1941)

I. Einleitung.

Die neue Apparatur zur Messung von scherelastischen Kräften in Flüssigkeiten, die von Wöhlisch und Jühling angegeben wurde, hatte es durch ihre außerordentliche Empfindlichkeit und die Möglichkeit der feinen Abstufung der erteilten Impulse ermöglicht, bis dahin unbekannte oder unklare Einzelheiten über das Phänomen der Scherelastizität zu verfolgen.

Es war zum ersten Mal möglich, entgegen der Ansicht von Hatschek, bei einer Suspension (Kaolin) Scherelastizität nachzuweisen. Für das Blut hatte bereits Hess scherelastische Eigenschaften bewiesen. Dies wurde durch Wöhlisch und Jühling erneut bestätigt und mit Hilfe der zuverlässigen Meßmethode genauer definiert. Erstaunlich war dabei, daß der Körper, der im Blutplasma die eigentliche scherelastische Komponente darstellt, das Fibrinogen, nur eine Oberflächen- und keine Tiefenelastizität aufweist.

Durch diese Feststellungen wurden wir angeregt, auf einige der neu angeschnittenen Fragen näher einzugehen. So soll im folgenden vor allem versucht werden, die Scherelastizität von Suspensionen allgemein, mit dem Blut als speziellem Fall, und daneben das Fibrinogen im Zusammenhang mit verschiedenen anderen Körpern zu untersuchen.

II. Experimenteller Teil.

A. Methodik.

Zu den Messungen wurde die von Wöhlisch und Jühling angegebene Apparatur benutzt. Alle Versuche wurden mit Hilfe eines Scheibchens von 3,5 cm Durchmesser angestellt, indem dieses auf die Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit aufgesetzt wurde. Die Länge des Lichtzeigers vom Spiegel bis zum lichtempfindlichen Papierstreifen betrug 90 cm. Eine Periode der Zeitschreibung entspricht $^1/_{80}$ Minute. Die Zeitkurve gibt weiterhin durch Ausrücken die Länge des Stromstoßes, der auf das Pendel eingewirkt hat, wieder. Die Stromstärke war bei allen Versuchen konstant. Als Stromquelle diente ein Akkumulator unter Vorschaltung eines Widerstandes von 4 Ohm. Die Zahl der Grade, die bei den Versuchen genannt wird, entspricht dem Winkel, um den der Elektromagnet gegenüber der Ausgangsstellung des Pendels verstellt wurde. Mit zunehmender Drehung des Elektromagneten gegenüber der Ausgangsstellung des Pendels, d. h. also mit Größerwerden des Drehungswinkels, wächst entsprechend auch der Drehimpuls, den das Pendel beim Einschalten des Stromes durch den Elektromagneten erhält.

Die verwandten Eiweißlösungen wurden durchwegs nach der früher angegebenen (Wöhlisch und Grüning) Methode hergestellt. Soweit nicht besonders erwähnt, wurde Pferdeblut für die Darstellung der Fibrinogene, Albumine und Globuline benutzt.

Alle Kurven sind von links nach rechts zu lesen. Der erste horizontale Kurvenabschnitt entspricht der Ausgangslage, der anschließende steile Ausschlag nach oben der dem System durch den Magneten erteilten Ablenkung. Es folgen die mehr oder minder starken Schwingungen des Systems als Übergang in die wiederum durch eine Horizontale gekennzeichnete neue Ruhelage.

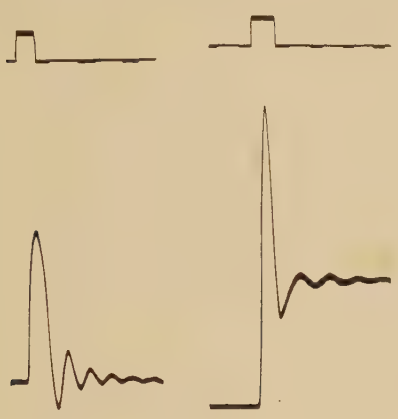
B. Versuchsergebnisse.

1. Die Oberflächenelastizität bei Suspensionen. Wöhlisch und Jühling stellten fest, daß eine Kaolinsuspension ausgesprochen elastische Eigenschaften in der Tiefe besitzt. Wir konnten dies auch für die Oberfläche bestätigen.

Hess gibt an, daß beim Blut die Elastizität mit Anreicherung der suspendierten Erythrozyten zunehme.

Wir haben zunächst verschiedene Suspensionen, Kaolin, Tierkohle (Carbo animalis Merck), Bolus alba und Talkum mit variierten Konzentrationen geprüft. Dabei zeigte sich wohl eine starke Abhängigkeit der Oberflächenelastizität (O.E.) von der Konzentration der Teilchen im flüssigen Medium, jedoch fand sich bei Kaolin und Kohle ein Maximum der O.E. bei 30 Proz. (Fig. 1 a). Ein weiteres Ansteigen der Konzentration auf 40 Proz. ergab nicht eine Zunahme, sondern eine Abnahme der elastischen Nachschwingungen durch Ansteigen der Dämpfung (Fig. 1 b).

Anders verhielten sich Talkum und Bolus alba, welche bei höherer Konzentration kein Nachlassen der elastischen Nachschwingungen erkennen ließen. Die Verschiedenartigkeit des Verhaltens steht nicht im Einklang mit der Sedimentierungsgeschwindigkeit. Diese nimmt näm-

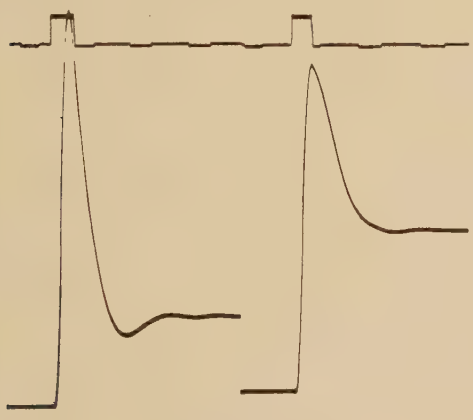


a) Fig. 1 b)

Oberflächenelastische Schwingungen bei einer Suspension von Carbo animalis Merck. a) 30 Proz.; b) 40 Proz. Drehungswinkel 2°.

lich in der Reihenfolge Talkum > Kohle > Bolus alba > Kaolin ab. Die mikroskopische Beurteilung der Teilchengröße gibt ebenfalls keine befriedigende Erklärung.

Nach diesen Befunden wandten wir uns zum Blut als Suspension zellulärer Elemente. Wir benutzten defibriniertes Pferde-, Rinder- und Schweineblut zunächst in natürlicher Konzentration (Fig. 2a). Darauf engten wir je eine Probe durch Zentrifugieren auf $^2/_3$ des Ausgangsvolumens ein und pipettierten das überstehende Plasma ab (Fig. 2b). Bei Pferdeblut war dabei praktisch kein Unterschied zu sehen. Rinder- und noch mehr Schweineblut ließen jedoch mit der Eindickung auch ein Nachlassen der elastischen Nachschwingungen erkennen.



a) Fig. 2 b)

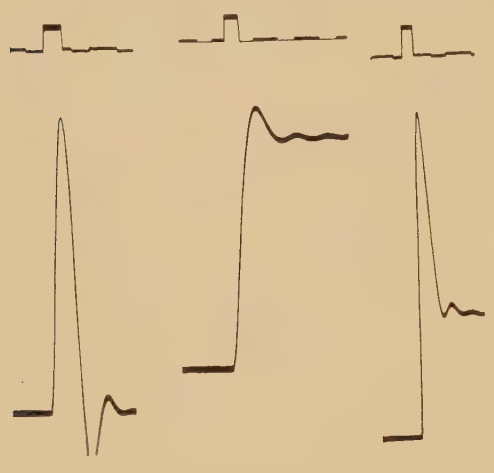
Oberflächenelastische Schwingungen bei defibriniertem Schweineblut. a) Bei normaler Erythrozytenkonzentration. b) Nach Steigerung des Erythrozytengehaltes auf das 1,5fache. Drehungswinkel 2°.

Wurde dasselbe mit Rinderblut versucht, das durch Oxalatzusatz vor der Gerinnung geschützt worden war, so trat der Effekt noch deutlicher zutage.

Auch hier besteht keine Übereinstimmung mit der Sedimentierungsgeschwindigkeit, denn im Gegensatz zu dem spontan nur langsam sedimentierenden Rinderblut setzen sich die zellulären Elemente des Pferde- und Schweineblutes rasch ab.

2. Die Oberflächenelastizität von Benzopurpurin und Vanadinpentoxyd. Entsprechend den Versuchsergebnissen von Wöhlisch und Jühling fanden wir bei Benzopurpurinsol eine ausgeprägte O.E., die durch Zugabe von 30 Proz. Harnstoff vollkommen aufgehoben wird. Auch ein etwa 9 Jahre altes Vanadinpentoxydsol erwies sich als ausgesprochen oberflächenelastisch, jedoch konnte dieser Zustand durch Zugabe von Harnstoff nicht beseitigt werden.

3. Einfluß von Albuminen und Globulinen auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. Die Elastometerkurve der reinen Albumine und Globuline zeigt ebenso wie die des Wassers (Wöhlisch und Jühling) nur ganz geringe Nachschwingungen. Um so bemerkenswerter erscheint uns ein Einfluß, den wir bei der Durchmischung einer hochelastischen Fibrinogenlösung mit einigen unserer Albuminlösungen feststellen konnten. Zwei dieser Albuminlösungen von verschiedenen Tieren waren nämlich in der Lage, durch Vermischung mit Fibrinogen (1:1) die O.E. schlagartig fast völlig aufzuheben. Bei einem dritten Albumin trat dieser Effekt ebenfalls deutlich, wenn auch in schwächerem Maße, auf. Die Erscheinung war unmittelbar nach der Durchmischung in voller Stärke feststellbar und änderte sich durch einen Kontakt von 24 Stunden in keiner Weise mehr (Fig. 3a und b). Wurden diese Albuminlösungen vor der Zugabe zu dem Fibrinogen mit Äther 2 Stunden ausgeschüttelt und wieder im Exsikkator unter vorsichtiger Erwärmung von den letzten Spuren des Äthers getrennt, so erwies sich der Einfluß auf das Fibrinogen als wesentlich geringer (Fig. 3c). Die Oberflächenelastizität des Fibrinogens wurde zwar noch deutlich herabgesetzt, jedoch bei weitem nicht in dem Maße, in dem dies vor der Ätherextraktion der Fall war. Eine Verringerung der inaktivierenden Kraft, d. h. ein zunehmendes Erhaltenbleiben der O.E. des Fibrinogens, trat mit Altern des Albumins ein. Nach etwa 14 Tagen war die Hemmungswirkung auf die O.E. des Fibrinogens praktisch aufgehoben. Im Gegen-



a) b) c)

Fig. 3

Oberflächenelastische Schwingungen einer 1,42proz. Fibrinogenlösung. a) Ohne Zusatz. b) Nach Vermischung mit einer 1,41 proz. Albuminlösung. c) Nach Vermischung mit einer 1,41 proz. Albuminlösung, die vorher 2 Stunden mit Äther ausgeschüttelt wurde. Drehungswinkel 2°.

satz zu diesen Befunden stand das Ergebnis bei der Benutzung zweier weiterer Albuminlösungen, die einige Wochen später hergestellt waren. Obwohl die Darstellung und das Alter sämtlicher Albuminlösungen bei den Versuchen jeweils genau gleich waren, erwiesen sich die beiden zuletzt hergestellten Lösungen in bezug auf die O.E. des Fibrinogens als vollkommen inaktiv. Sie konnten die starke O.E. nicht herabsetzen.

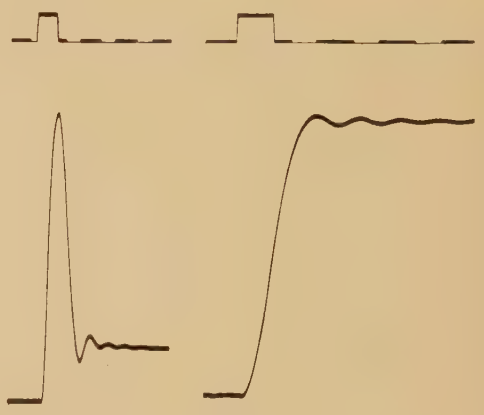
Die Globuline zeigten keinen oder zumindest nur geringen Einfluß auf die elastischen Eigenschaften des Fibrinogens. Entsprechend änderte auch eine Extraktion mit Äther nichts an dem Befund.

Die von uns bei einigen Albuminlösungen beobachtete Aufhebung der O.E. des Fibrinogens steht in einem nicht ohne weiteres verständlichen Gegensatz auch zum Verhalten des Plasmas als einem natürlichen Gemisch von Fibrinogen und Albumin, das nach unseren Erfahrungen stets oberflächenelastische Eigenschaften aufweist.

4. Einfluß der Verdünnung auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. In einigen Versuchen wurde der Einfluß der Verdünnung auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens geprüft. Dabei bot sich ein deutlicher Unterschied, je nachdem, ob man die Verdünnung des Fibrinogens durch Abgießen des Fibrinogens in einen Meßzylinder, d. h. aus der oberflächlichen Schicht, oder durch Aufsaugen mit einer Pipette, d. h. aus der Tiefe, herstellte.

Wir benutzten zu diesen Versuchen ein Fibrinogen, das als Ausgangswert eine Konzentration von 1,02 Proz. hatte.

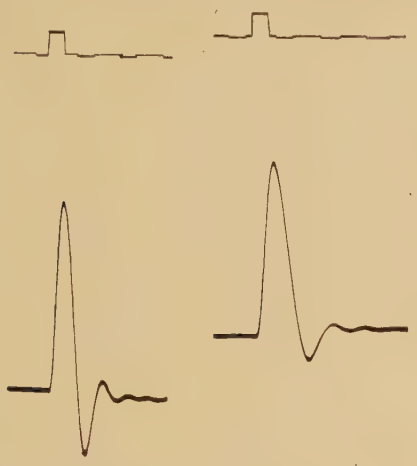
Bei Verdünnung mit Hilfe eines Meßzylinders konnte bei dem Wert 1:1000 noch regelmäßig und einmal sogar bei 1:10000 deutliche O.E. nachgewiesen werden (Fig. 4a). Erst eine weitere Verdünnung brachte mehr oder minder rasch die Aufhebung des elastischen Effektes. Stellte man dagegen die Verdünnungsreihe her, indem man mit der Pipette je 1 ccm aus der vorhergehenden für die folgende Verdünnung aufzog, so war wohl bei 1:100 noch die volle O.E. vorhanden, bei 1:1000 jedoch ein wesentlicher Rückgang festzustellen (Fig. 4b).



a) Fig. 4 b)

Oberflächenelastische Schwingungen einer 1,02proz. Fibrinogenlösung nach Verdünnung mit physiologischer NaCl-Lösung im Verhältnis 1:1000. a) Verdünnung durch Abgießen mit Hilfe eines Meßzylinders. b) Verdünnung durch Überpipettieren. Drehungswinkel 5°.

5. Einfluß der Kochsalzkonzentration auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. In einigen Versuchen wurde der Einfluß der Kochsalzkonzentration auf die O.E. der Fibrinogenlösungen geprüft. Von 15 Proz. NaCl an abwärts bot die Elastometerkurve keine nennenswerten Unterschiede (Fig. 5a). Bei der Zugabe von 15 Proz. Kochsalz flockte das Fibrinogen natürlich bereits zum Teil aus, doch war die Oberflächenmessung durch rasches Arbeiten unschwer durchzuführen. Unterhalb von 0,9 Proz. NaCl wählten wir den Weg der Verdünnung mit Aqua dest., wobei ebenfalls die O.E. sich nicht wesentlich veränderte (Fig. 5b).



a) Fig. 5 b)

Oberflächenelastische Schwingungen einer 1proz. Fibrinogenlösung nach Zusatz von a) 10 Proz. und b) 0,4 Proz. NaCl. Drehungswinkel 4°.

Dabei kam es dazu, daß bei stärkeren Verdünnungen das Fibrinogen durch Herabsetzung des Kochsalzgehaltes unter die kritische Konzentration von 0,1—0,2 Proz. nicht mehr makroskopisch ausfällt, daß aber bei voller Erhaltung der O.E. die gleichen Verdünnungsgrade erreicht werden konnten wie bei Verdünnung mit 0,9proz. Kochsalzlösung.

6. Einfluß der Denaturierung auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. Bei den folgenden Versuchen wurde eine $^1/_{100}$proz. Fibrinogenlösung verwandt, die eine einwandfreie O.E. aufwies. Die starke Verdünnung wurde gewählt, um bei dem denaturierenden Vorgang eine störende stärkere Ausflockung zu vermeiden.

a) Thermische Denaturierung: Beim Erreichen der Koagulationstemperatur von 55 bis 56° wird die O.E. zwar nicht vollständig aufgehoben, aber doch beträchtlich herabgesetzt (Fig. 6).

b) Einfluß des Thrombins: Zugabe von Thrombin zu Fibrinogen setzt die O.E. schlagartig um ein wesentliches herab (Fig. 7). Der Effekt ändert sich nicht durch mehr oder minder langen Kontakt des Thrombins mit dem Fibrinogen.

c) Einfluß des Alkohols: Eine 0,014proz. Fibrinogenlösung wurde mit 25proz. Alkohol im Verhältnis 2:3 versetzt. Die O.E. nahm auch hier unmittelbar nach Mischung des Systems stark ab.

d) Einfluß der Alterung: Die O.E. erwies sich bei Fibrinogenlösungen, die bis zu 10 Wochen im Eisschrank standen, als in vollem

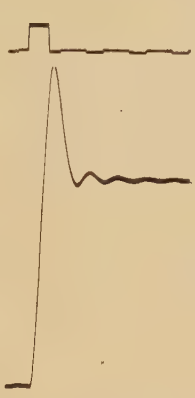


Fig. 6.

Oberflächenelastische Schwingungen einer 1,41-proz. Fibrinogenlösung nach Erwärmung auf 56° während 5 Minuten. Drehungswinkel 5°.

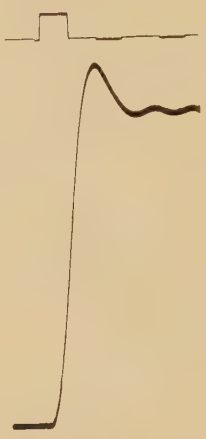


Fig. 7. Oberflächenelastische Schwingungen einer 1,41-proz. Fibrinogenlösung nach Vermischung mit einer 1proz. Thrombinlösg. 1:1. Drehungswinkel 5°.

Umfang erhalten. In dieser Zeit war natürlich längst keine Gerinnung durch Thrombin mehr zu erreichen, da die Gerinnungsfähigkeit des Fibrinogens im allgemeinen nach einigen Tagen bereits stark nachläßt.

7. Einfluß des Trypsins auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. Spreitung ist die Ausbreitung eines gelösten Stoffes in der Oberfläche unter Bildung eines monomolekularen Oberflächenfilms.

Gorter gibt an, daß Fibrinogen, das im genuinen Zustande schlecht spreitet, durch Trypsin- ebenso wie durch Thrombinzusatz sich in der Oberflächenschicht stark ausbreitet und dadurch sich aus einer Sonderstellung den übrigen,

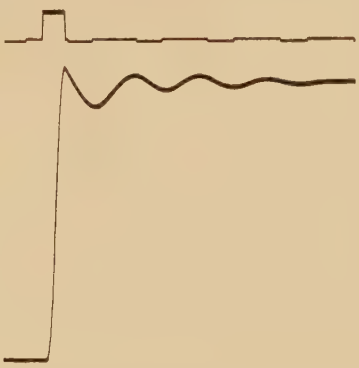


Fig. 8. Oberflächenelastische Schwingungen einer Fibrinogenlösung von 0,0048 Proz. nach Zusatz einer 10proz. Trypsinlösung 1:1. p_H 8,04, Drehungswinkel 3°.

gut spreitenden Eiweißkörpern annähert. Es war naheliegend deshalb anzunehmen, die O.E. würde durch das Trypsin zumindest stark eingeschränkt. Dies gelang uns zunächst bei einer 0,48proz. Fibrinogenlösung nach Zusatz von 1—10proz. Trypsinlösung, deren Wirksamkeit zuvor an Fibrinflocken festgestellt war, keineswegs. Auch ein Einbringen des ganzen Systems in einen Phosphatpuffer von p_H 8,04 und Aufenthalt im Thermostaten bei 37° während 7 Stunden hatte keinen Erfolg. Die folgende Messung ergab trotzdem die starke O.E., die wir vom reinen Fibrinogen her kannten. Erst ein Verdünnen der Fibrinogenlösung auf 1:100 vor Zusatz des Trypsins bei sonst gleichen Bedingungen brachte schlagartig ein Schwinden der O.E. durch den Trypsinzusatz (Fig. 8).

8. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oberflächenelastizität des Fibrinogens. Eine Fibrinogenlösung wurde zunächst in eine n/10 Na-azetat-Pufferreihe von p_H 2,87 bis p_H 6,02 gebracht, in welchem Bereich das Verhalten zu beiden Seiten des Flockungsmaximums beobachtet werden konnte. Infolge der Verdünnung des Fibrinogens mit dem Puffer (1:20) machte sich die Ausflockung am Flockungsmaximum nur als eine Trübung bemerkbar. Von p_H 4,37 an entstand eine zunehmende Opaleszenz, die zwischen p_H 4,92 und 5,2 in eine deutliche Trübung überging und dann bis etwa p_H 5,5 wieder langsam nachließ. Die Oberflächenelastizitätskurven im ganzen genannten p_H-Bereich waren praktisch vollkommen gleich und zeigten alle die typischen starken Nachschwingungen des Fibrinogens. Insbesondere trat auch im Flockungsmaximum keine Änderung ein. Zusätzliche Messungen mit einem Milchsäurepuffer bei p_H 1,4, einem Salzsäurepuffer von p_H 1,038 und einem Phosphatpuffer bei p_H 8,04 ergaben dasselbe Resultat.

Unsere Ergebnisse decken sich mit den Erfahrungen von van Lookeren, der keinen Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Spreitungsfähigkeit des Fibrinogens findet.

9. Die Oberflächenelastizität des Alkalifibrins und spontan lysierten Fibrins. Im Anschluß an die Messungen mit Fibrinogen lag es nahe, auch die O.E. gelösten Fibrins zu prüfen. Wir wählten das von Boehm angegebene in $^1/_{100}$ Proz. NaOH gelöste Alkalifibrin und aus Fibrinogen und Thrombin hergestelltes, spontan lysiertes Fibrin. Beide wiesen eine ausgesprochene O.E. auf, die auch bei 10tägigem Stehen des lysierten Fibrins noch nicht nachließ.

Zusammenfassung.

1. Scherelastische Erscheinungen konnten in der Oberfläche von verschiedenen Suspensionen (Kaolin, Tierkohle, Bolus alba und Talkum) nachgewiesen werden. Kaolin und Kohle zeigen ein Maximum der elastischen Schwingungen bei einer Konzentration von etwa 30 Proz.

Bei Rinder- und Schweineblut kommt es durch Einengung des Blutes zu einem Nachlassen der normalerweise vorhandenen elastischen Schwingungen, bei Pferdeblut konnte ein derartiger Einfluß der Einengung nicht beobachtet werden.

2. Die Sole von Benzopurpurin und Vanadinpentoxyd zeigen deutliche Oberflächenelastizität. Im Gegensatz zum Verhalten des Benzopurpurins kann die Oberflächenelastizität des Vanadinpentoxydsols durch hohe Harnstoffkonzentrationen (30 Proz.) nicht aufgehoben werden.

3. Gereinigte Albuminlösungen heben in einigen Fällen die Oberflächenelastizität des Fibrinogens völlig auf. In anderen Fällen konnte dieser Effekt trotz gleicher Darstellung der Lösungen nicht beobachtet werden.

4. Die Erscheinung der Oberflächenelastizität kann an Fibrinogenlösungen noch bei einer Verdünnung von etwa 1:1000, unter Umständen sogar noch bei 1:10000 nachgewiesen werden, wenn das Fibrinogen bei der Verdünnung aus der Oberfläche der Lösung entnommen wird.

5. Die Variation des NaCl-Gehaltes der Fibrinogenlösungen ist in weiten Grenzen ohne wesentlichen Einfluß auf die Oberflächenelastizität.

6. Thermische Denaturierung sowie Zusatz von Thrombin oder Alkohol setzen die Oberflächenelastizität des Fibrinogens stark herab. Bei spontaner Alterung der Lösungen konnte ein derartiger Effekt nicht nachgewiesen werden.

7. In stark verdünnten Fibrinogenlösungen vermag Zusatz von Trypsin die Oberflächenelastizität schlagartig aufzuheben.

8. Änderung der Wasserstoffionenkonzentration in weitem Bereich ist ohne nachweisbaren Einfluß auf die Oberflächenelastizität.

9. Auch Lösungen von Alkalifibrin oder spontan lysiertem Fibrin zeigen deutliche Oberflächenelastizität.

Schrifttum.

G. Boehm, Biochem. Z. **294**, 325 (1937).
E. Gorter in C. L. A. Schmidt: The Chemistry of the Amino Acids and Proteins (Springfield, Illinois und Baltimore, Maryland 1938).

E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 205.
W. R. Hess, Pflügers Arch. **162**, 187 (1915).
G. I. van Lookeren Campagne, Over Bloedstolling, Diss. (Leiden 1938).
K. Neuberg, Biochem. Z. **76**, 106 (1916).
E. Wöhlisch und W. Grüning, Biochem. Z. **305**, 183 (1940).
E. Wöhlisch und L. Jühling, Biochem. Z. **241**, 96 (1938).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Weiteres über die A.K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig). (Eingegangen im Januar 1941)

1. Die Auffassung, daß nicht so sehr der physikalisch-chemische Zustand der Micelle als vielmehr derjenige des elektrolythaltigen Dispersionsmittels maßgebend sein soll für die Stabilität eines schwach solvatisierten Sols, ist bekanntlich grundsätzlich verschieden von allen bisherigen Ausgangspunkten über die Dynamik der Elektrolytkoagulation. Dem Verfasser ist keine bisher aufgestellte Koagulationstheorie bekannt, die nicht in einem gleichartigen oder doch vergleichbaren Zustand der Micelle selbst die anscheinend selbstverständliche Voraussetzung für das Eintreten des Flockungsvorganges erblickt. Entladung, kritisches Potential, äquivalente Adsorption, Kompression der Doppelschicht usw. — alle diese Annahmen beziehen sich auf den physikalisch-chemischen Zustand der Micelle selbst. Im Gegensatz hierzu betrachtet die A.K. (Aktivitätskoeffizienten)-Theorie das elektrolythaltige Dispersionsmittel nicht nur als den Sitz der koagulierenden Kräfte, sondern als den Anteil eines gegebenen Sols, dessen physikalisch-chemischer Zustand ausschlaggebend für die Stabilität ist. Während Ladungsgröße, Adsorption usw. der Micelle bei koagulierenden Elektrolytzusätzen in höchst verwickelter, zuweilen antibater, heute noch keineswegs zu übersehender Weise variieren[1]), erweist sich, daß Koagulation dann eintritt, wenn der physikalisch-chemische Zustand des Dispersionsmittels, quantitativ gekennzeichnet durch seinen Aktivitätskoeffizienten, der gleiche ist. Ist f_k der Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions im Dispersionsmittel bei der koagulierenden Molarität m_k, so gilt in guter Annäherung $f_k \cong$ konst., in bestimmten Fällen sogar quantitativ $f_k =$ konst. Über die Richtigkeit dieses Schlusses lassen die zahlreichen vom Verfasser und seinen Mitarbeitern berechneten Tabellen, die zunächst das umfangreiche Zahlenmaterial des Schrifttums seit H. Schulze (1882) zur Grundlage hatten, keinen Zweifel. Auf die zahlenmäßige Genauigkeit des Satzes $f_k \cong k$ ist zwar in den vorangehenden Arbeiten dieser Reihe wiederholt eingegangen worden. Immerhin soll im Hinblick auf neuere Veröffentlichungen auch dieser Punkt in Abschnitt 3 nochmals besprochen werden.

Bei der Neuartigkeit des Grundgedankens ist es nicht nur verständlich, sondern auch erwünscht, daß er von den Fachgenossen kritisch betrachtet wird. Im folgenden sollen einige solcher Einwände kurz besprochen werden, die sich teils auf die Genauigkeit des obigen Satzes, geprüft an experimentellen Fällen, beziehen, teils aber auf den Grundgedanken selbst. Wir beginnen mit einem Einwand allgemeinerer Art.

2. Mehrfach, zuletzt von H. B. Weiser und W. O. Milligan[2]), ist darauf hingewiesen worden, daß man bei der Elektrolytkoagulation offenbar zwei Konzentrationen des Dispersionsmittels unterscheiden müsse: Die Anfangskonzentration, und die nach erfolgter Adsorption durch die Micellen übrig bleibende sog. Gleichgewichtskonzentration. Nach Ansicht von H. C. Hamaker[3]), Weiser und Milligan u. a. erscheint es selbstverständlich, daß, wenn man schon den physikalisch-chemischen Zustand des Dispersionsmittels heranzieht, nur der durch diese Gleichgewichtskonzentration gekennzeichnete Zustand für die Theorie herangezogen werden dürfe. Um die letzteren Autoren wörtlich zu zitieren: „Wenn Ostwald Recht darin hat, daß das Dispersionsmittel im selben physikalisch-chemischen Zustand sein soll, damit Koagulation stattfindet, dann sollten vielmehr die Aktivitätskoeffizienten der koagulierenden Ionen im Gleichgewicht[4]) verglichen werden statt derjenigen Aktivitäts-

[1]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **88**, 1 (1939).

[2]) H. B. Weiser und W. O. Milligan, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1924 (1940).

[3]) H. C. Hamaker, Hydrophobic Colloids (Amsterdam 1938), 16ff.

[4]) Sperrdruck von Wo. O.

koeffizienten, die auf Grund der gesamten zur Herbeiführung der Koagulation zugefügten Mengen berechnet werden." In der Tat berechnen Weiser und Milligan in der zitierten Arbeit auch die A.K. einiger dieser Gleichgewichtskonzentrationen, mit gleich zu schildernden Resultaten.

Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen bei der Koagulation unterscheiden sich im Sinne der A.K.-Theorie wie eine aufgezogene Uhr von einer abgelaufenen, wie ein erhobener Hammer vom niedergefallenen, oder wie ein geladenes Gewehr von einem abgeschossenen. Wie mehrfach ausgeführt[5]), betrachtet der Verfasser ein Sol als eine Art kinetisch-statistischen Mischkristall, in dem die zwangsweise in das Ionengitter eingebauten Micellen bei geeignetem Elektrolytzusatz und entsprechender Zunahme der interionalen (nicht aber der micellar-ionalen) Anziehungskräfte ausgestoßen werden, ein Vorgang analog einer Selbstreinigung von Kristallen, experimentell ermöglicht durch die kinetisch-statistische Beschaffenheit des Flüssigkeitsgitters. Der Anfangszustand dieses Gitters, die Anfangskonzentration der Lösung und ihr A.K. ist offenbar maßgebend für die Intensität dieser zur Ausstoßung der Micellen führenden „Gitterspannung" oder richtiger, dieses „Gitterdruckes". Durch den Zusatz der Elektrolyte, nicht aber durch ihre Wegnahme infolge von Adsorption, wird in das System die Energie eingeführt und freigemacht, die den Koagulationsvorgang veranlaßt. Gewiß spielt die Adsorption bei der Koagulation eine Rolle, aber eine sehr „unglückliche", wie der Verf. schon früher hervorhob[6]). Sie stört wegen ihrer viel zu großen Individualität den sonst wahrscheinlich viel einfacher verlaufenden Vorgang der Elektrolytkoagulation. Niemand bezweifelt, daß auch die Adsorption gesetzmäßig von der Anfangskonzentration abhängt. Aber wie insbesondere H. Weiser selbst gezeigt hat, verläuft die Adsorption bei steigender Anfangskonzentration in charakteristischen Fällen stetig weiter, trotzdem die Koagulation bei irgendeiner mittleren Anfangskonzentration und irgendeiner mittleren Adsorption inzwischen erfolgt ist, ganz genau so, wie nach Messungen von H. R. Kruyt u. a. auch die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit stetig zu- oder abnehmen kann unbeschadet einer bei mittleren Werten erfolgenden Koagulation. Die Adsorption ist nur wie die Änderung der elektrischen Ladung, die verschiedene Solvatation und Packungsdichte, eine Teilerscheinung innerhalb des ganzen Komplexes verschiedenartiger Vorgänge, die beim Einleiten einer Koagulation beginnen. Die Konzentration der Elektrolyte im „Gleichgewicht", genauer gesprochen: im „Endzustand" der Koagulation, ist so wenig maßgebend für den Koagulationsvorgang selbst wie die leere Patronenhülse im Gewehr für den Schuß. Die zur „Herbeiführung" der Koagulation erforderlichen Systembedingungen, nicht die „nach erfolgter Koagulation" übrig bleibenden Systembedingungen sind für das Einleiten des Vorgangs wesentlich. Wir kommen in Abschnitt 7 noch darauf zu sprechen, daß ebenso wie diese Endkonzentrationen bzw. ihre A.-Koeffizienten auch die Endprodukte, die Koagulate, ganz verschieden sein können.

Weiser und Milligan finden nun Fälle, in denen bei der koagulierenden Elektrolytkonzentration praktisch Alles adsorbiert wird, bei der also der A.K. der Gleichgewichtskonzentration $= 1$ wird. Dies ist z. B. der Fall bei der Koagulation von $Fe(OH)_3$-Sol durch Sulfat- und Ferrozyanid-Ion. Sie meinen durch diesen Nachweis die A.K.-Theorie ad absurdum geführt zu haben. Offenbar liegt die reductio ad absurdum im umgekehrten Sinne. Oder sind die amerikanischen Fachgenossen etwa der Meinung, daß eine Gleichgewichtskonzentration von ~ 0 molar für irgendeine Elektrolytwirkung in der Welt verantwortlich gemacht werden könnte? Wenn es noch eines besonderen experimentellen Beweises bedurft hätte, daß nicht die Gleichgewichtskonzentration im elektrolythaltigen Dispersionsmittel für den Koagulationsvorgang verantwortlich zu machen ist, so haben ihn Weiser und Milligan zweifellos selbst geliefert.

Der unmittelbarste und zeitbeständigste Beweis für die Richtigkeit, nicht die Gleichgewichts-, sondern die Anfangskonzentration zur Kennzeichnung einer koagulierenden Lösung zu wählen, liegt natürlich darin, daß nur bei Anwendung letzterer Konzentrationen die verschiedenen A.K.-Sätze und die sonstigen Gesetzmäßigkeiten festzustellen sind, die im Laufe der letzten 6 Jahre bei den mannigfaltigsten Anwendungen der A.K.-Theorie gefunden wurden.

3. Wiederholt, auch bei Diskussionen nach Vorträgen, ist an den Verfasser die Frage gestellt worden nach der Genauigkeit, mit der die verschiedenen A.K.-Sätze, insbesondere der erste A.K.-Satz ($f_k \cong$ konst.), gelten. Auch Weiser und Milligan behandeln diese Frage gleich zu Anfang ihrer Abhandlung. Sie meinen: „Ostwald's einfache Formulierung f^+ (oder f^-)

[5]) z. B. Kolloid-Z. **88**, 4 (1939).
[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).

= konst. ist notwendigerweise begrenzt in ihrer Anwendbarkeit. In erster Linie variieren die Flockungswerte von Elektrolyten in verschiedener Weise mit der Verdünnung des Sols, so daß im allgemeinen der A.K. des flockenden Ions beim Koagulationswert nicht in einem irgendwie größeren Bereich der Konzentration konstant sein kann." In zweiter Linie führen die Autoren dann den oben erörterten Einwand an, daß nicht die Anfangs-, sondern die Gleichgewichtskonzentration bzw. ihre A.-Koeffizienten heranzuziehen wären, was nach ihrer Meinung erst recht zur Unanwendbarkeit der Theorie führe.

Hier ist nun zunächst zu korrigieren die Unterstellung, daß der I. A.K.-Satz $f_k =$ konst. laute. Die Autoren werden nicht in einer einzigen der zahlreichen der ersten Abhandlung folgenden Arbeiten die Formulierung $f_k =$ konst. finden, sondern konsequent den Ausdruck $f_k \cong$ konst. Auch in der 1938 im J. physic. Chem. **42**, 981 erschienenen Zusammenfassung, auf welche sich die Autoren besonders beziehen, steht in hervorgehobenem Satz: „Elektrolyte-containing dispersion media will flocculate at approximately the same value for the coefficient of activity of the dominating ions." Nur unter besonderen Verhältnissen geht der Satz $f_k \cong$ konst. in die Form $f_k =$ konst. über, wie immer wieder und an verschiedenen Stellen hervorgehoben wurde.

Die Variabilität der m_k-Werte mit der Solkonzentration (c_{sol}) und damit auch der A.K.-Werte war dem Verfasser wie jedem Kolloidchemiker auch bei Abfassung der ersten Arbeit dieser Reihe (1935) wohl bekannt. Deshalb beschäftigte sich die unmittelbar darauf folgende umfangreiche zweite Abhandlung[7]) sehr eingehend mit diesen, meist unter dem Namen Burton'sche Regel zusammengefaßten Erscheinungen. Auch später sind sowohl der Verfasser wie seine Mitarbeiter wiederholt auf die Burton'sche Regel und ihre Beziehungen zur A.K.-Theorie zurückgekommen[8]). Die amerikanischen Kollegen haben diese Arbeiten anscheinend nicht gelesen.

Es gibt aber noch eine zweite Funktion, welche für die Genauigkeit des I. A.K.-Satzes in Betracht gezogen werden muß, die sog. „Ionenspreizung". Es ist dies die Tatsache, daß je nach der speziellen Beschaffenheit des Sols Ionen einer Wertigkeitsklasse zuweilen genau gleiche Flockungskraft haben, in anderen Fällen aber stark verschiedene. So zeigt Schwefelsol nach von Weimarn eine sehr geringe, Schwefelsol nach Raffo-Odén sehr starke Ionenspreizung (siehe Fig. 1). Als quantitatives Charakteristikum dieser Verschiedenheit der Ionen

Fig. 1

kann eine ihrem Radius proportionale Größe gewählt werden. Auch über die Beziehungen dieser Ionenspreizung zur A.K.-Theorie hat der Verfasser eine längere Arbeit veröffentlicht, die Weiser und Milligan offenbar ebenfalls entgangen ist[9]). Desgleichen hat sich der Mitarbeiter des Verfassers, H. Wannow (loc. cit.), ausführlich auch mit dieser Frage beschäftigt.

Die Rolle dieser zwei Variablen: Sol-Konzentration und Ionen-Radius in bezug auf die Genauigkeit des I. A.K.-Satzes ist die folgende: In praktisch allen Fällen, bei denen genügend genaue Koagulationsmessungen an genügend reinen schwach solvatisierten Solen und nicht konzentrationsvariablen Solen über ein genügend großes c_{sol}-Gebiet vorliegen, treffen und schneiden sich die f_k, c_{sol}-Kurven. Es ist dies vom Verf. zunächst an Zahlenmaterial aus dem Schrifttum für negative Sole gefolgert, von H. Wannow und K. Hoffmann (loc. cit.) auf Grund eigener Messungen besonders am As_2S_3-Sol ausführlich gezeigt worden. Fig. 2 nach Wannow und Hoffmann gibt einen typischen Fall, wobei hervorgehoben werden muß, daß der Schnittpunkt gemessen, nicht etwa graphisch interpoliert wurde[10]). Für

[7]) Wo. Ostwald Kolloid-Z. **75** 40 (1936).
[8]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **80**, 305 (1937); H. Wannow, Kolloid-Beih. **50**, 367 (1939); H. Kauffmann, Kolloid-Z. **92**, 343; **93**, 86 (1940) usw.
[9]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **85**, 34 (1938).
[10]) Siehe die Tabelle der Meßresultate in Kolloid-Z. **80**, 302 (1937) Tabelle V.

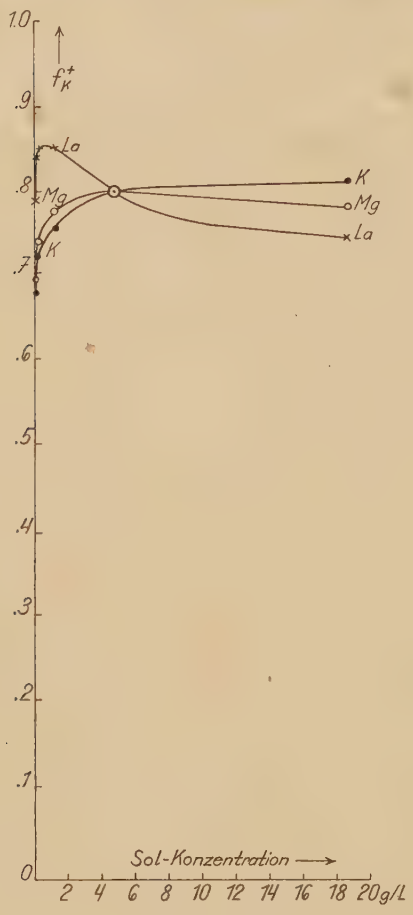


Fig. 2 (As_2S_3)

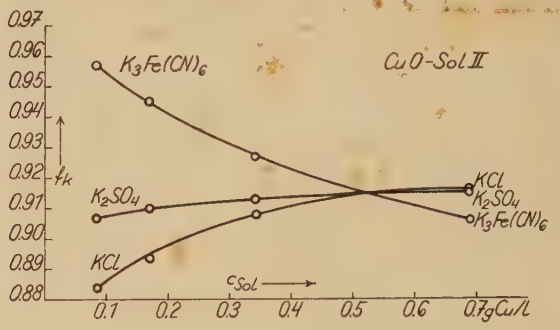


Fig. 3a (CuO)

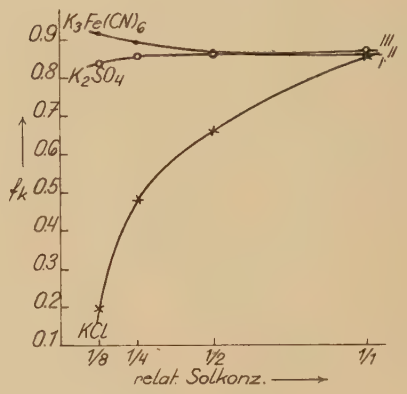


Fig. 3b (Al_2O_3)

positive Sole war dieses Verhalten noch unsicher. An elektrogenen CuO- und Al_2O_3-Solen ist aber vor kurzem von H. Kauffmann (loc. cit.) auch hier diese Gesetzmäßigkeit in aller wünschenswerter Weise[11]) aufgezeigt worden (Fig. 3a u. 3b). Es gibt also bei typisch schwach solvatisierten Solen (für welche die A.K.-Theorie überhaupt nur aufgestellt wurde) bestimmte Solkonzentrationen, bei denen die strengere Form des I. A.K.-Satzes: f_k = konst. quantitativ gültig ist.

Der Einfluß der Ionenspreizung bzw. des Ionenradius läßt sich zunächst nicht durch Heranziehung der expliziten Gleichungen von Debye-Hückel, die dem Einfluß von r auf f Rechnung tragen, erfassen. Die mit der umfassenderen Formel errechneten f-Werte variieren nicht nur zu wenig, sondern die Variation ist offenbar für jedes Salz konstant, während das Ausmaß der Ionenspreizung je nach dem Sol stark variiert. Der Verfasser fand vielmehr die folgende Formel:

$$f_k = 1 - \frac{(z+2)\,b_1}{3\,(r + z\,a_1)},$$

in der z die Wertigkeit des dominierenden Ions, r der Ionenradius und b_1 und a_1 die Konstantenwerte der für die einwertigen Ionen geltenden Hyperbel sind. Diese Ionenspreizungs-Gleichung geht in den I. A.K.-Satz über, wenn r konstant gesetzt wird (entsprechend dem Mittelwert von r, wie er dem I. A.K.-Satz zugrunde liegt), und wenn die beiden Zahlenkonstanten a_1 und b_1 ebenfalls bestimmte zahlenmäßige Funktionen vom Mittelwert von r sind. Über Prüfung dieser Gleichung an neuem Material vgl. H. Wannow, loc. cit. Die Diskussion der Gleichung ergibt, daß sich die f_k, r-Kurven verschiedener Wertigkeiten in einem Punkte schneiden, nämlich bei einem Ionenradius von $r = 2\,a_1$. Abgesehen von den von vornherein einfachen Fällen, bei denen die Ionenspreizung praktisch Null ist (von Weimarn-Schwefelsol), haben wir also auch bei andern schwach solvatisierten Solen bei mitt-

[11]) Auch hier ist der Schnittpunkt nicht etwa graphisch extrapoliert, sondern experimentell gefunden, also gemessen worden.

lerem Ionenradius wieder den Fall einer quantitativen Gültigkeit des Satzes f_k = konst.

Streng quantitativ gilt also der I. A.K.-Satz f_k = konst. heute bei bestimmten Solkonzentrationen und bestimmten Ionenradien. Dieser Befund ist für die Weiterentwicklung der A.K.-Theorie besonders nach der physikalischen Seite hin offenbar von Wichtigkeit.

4. Fragt man nun nach der praktischen Anwendbarkeit des A.K.-Satzes, so müssen wir zwei Fälle unterscheiden: Man kann einerseits die Koagulationswerte einer größeren Anzahl von Salzen innerhalb der einzelnen Wertigkeitsklassen arithmetisch mitteln, und den Einfluß der Ionenspreizung auf diese Weise eliminieren. Es ist dies ein durchaus wissenschaftliches Verfahren, keineswegs ein „Verschleiern" oder „Ausplätten" von unbequemen Fehlern, wie Weiser und E. A. Hauser und Hirshon[12]) anscheinend meinen. Es ist dies Verfahren um so mehr berechtigt, als zunächst die Ionenradien innerhalb der einzelnen Wertigkeitsklassen bekanntlich in ungefähr dem gleichen Umfange um den Mittelwert 1 Å variieren (z. B. Li bis Cs: 0,78—1,65; Mg bis Ba: 0,78—1,43; Al bis Ce: 0,57—1,03). Es ist dies Verfahren aber auch darum berechtigt, weil für typisch schwach solvatisierte Sole, für welche die A.K.-Theorie ja nur aufgestellt wurde, die Ionenspreizung meist sehr gering ist (siehe Fig. 1). Auf diese Weise wurde das umfangreiche ältere Versuchsmaterial vom Verfasser 1935 ausgewertet, und Tabelle I zeigt nochmals eine solche Zusammenstellung der klassischen drei Versuchsreihen von H. Schulze, H. Picton und S. E. Linder und H. Freundlich mit ihrer Berechnung nach der A.K.-Theorie. Auch bei strengeren Ansprüchen an kolloidchemische Exaktheit kann man allein schon aus diesen älteren Zahlen, die an ganz verschiedenen Solen und mit ganz verschiedenen Meßmethoden gewonnen wurden, die Gültigkeit des Satzes $f_k \cong$ konst. als auf breiter Grundlage erwiesen ansehen[13]).

Tabelle I. Prüfung des I. A.K.-Satzes an As_2S_3-Solen nach Versuchen von H. Schulze, S. E. Linder und H. Picton und H. Freundlich.

Salztypus	Schulze			Linder und Picton			Freundlich		
	Anzahl der Salze (a)	m_k (Mittel)	f_k^+	a	m_k	f_k^+	a	m_k	f_k^+
1 —1	11	0,109	**0,69**	13	0,0954	**0,70**	5	0,0502	**0,77**
1_2—2	5	0,0578	**0,71**	4	0,0316	**0,78**	1	0,0164	**0,83**
1_3—3	1	0,0375	**0,73**	—	—	—	—	—	—
1_4—4	1	0,0405	**0,69**	—	—	—	—	—	—
2 —1_2	5	0,00172	**0,72**	21 (!)	0,00128	**0,75**	1	0,000672	**0,82**
2 —2	6	0,00246*)	**0,63*)**	7	0,00186*)	**0,67*)**	7	0,000810*)	**0,77**
3 —1_3	3	0,000176	**0,72**	2	0,000099	**0,78**	2	0,000093	**0,78**
3_2—2_3	1	0,000112	**0,74**	6	0,000112	**0,74**	1	0,000046	**0,82**

*) Über die Besonderheiten der 2—2wertigen Salze vgl. Anmerkung [13]).

Aber auch bei Versuchen mit wenigen Salzen trifft der I. A.K.-Satz häufig in sehr guter Annäherung zu, vorausgesetzt natürlich, daß man genügend genaue Meßmethoden anwendet (siehe Abschnitt 8). Als Beispiel seien einige Zahlen aus den Versuchen über den Einfluß der Dielektrizitätskonstante und der Temperatur auf den Koagulationsvorgang wiedergegeben nach Messungen vom Verfasser, H. Kokkoros und K. Hoffmann[14]); siehe Tabelle IIa, IIb und Tabelle III. Auch in diesen Fällen, bei denen nur Einzelsalze miteinander verglichen und keineswegs die optimale Solkonzentration verwendet wurde (bei der sich die f_k, c_{sol}-Kurven schneiden),

[12]) E. A. Hauser und Hirshon, J. physic. Chem. **43**, 1015 (1939); daselbst wird auf H. B. Weiser, Inorganic. Colloid Chemistry, Bd. III (New York 1938) 190ff. verwiesen, ein Buch, das dem Verf. bisher nicht zugänglich war.

[13]) In den Tabellen fällt die größere Abweichung der 2—2wertigen Salze auf. Diese Abweichung findet sich wieder in zahlreichen anderen Tabellen nicht nur bei As_2S_3-Solen, sondern auch bei Sb_2S_3-Solen, S-Solen usw. Bei den positiven chemogenen $Fe(OH)_3$- und $Cr(OH)_3$-Solen, die H. Kauffmann (loc. cit.) kürzlich untersucht hat, fiel umgekehrt das K_2SO_4 heraus. Indessen hat auch S. Brohult im Svedbergschen Laboratorium neuerdings bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Neutralsalzen auf den Zerfall des Hämozyanins in seine großen Bruchstücke ein Herausfallen der Sulfate, ganz besonders wieder des $MgSO_4$ beobachtet (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, **12**, 1940). Die kolloidchemische Sonderstellung besonders der 2—2 wertigen Salze ist so auffällig, daß sie einer besonderen Untersuchung unterzogen werden sollte.

[14]) Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 287; **81**, 48 (1937).

ist die Gültigkeit des Satzes $f_k \cong$ konst. ausgezeichnet.

Bestimmt man zunächst mit Hilfe von 2—3 Normalsalzen (KCl, $MgCl_2$, $LaCl_3$) den Schnittpunkt der Burton'schen Kurven und wählt für die folgenden Messungen dann diese ausgezeichnete Solkonzentration, so erhält man Zahlenreihen wie die folgenden von H. Wannow (loc. cit.) gemessenen (Tabelle IV), in denen also nur noch der beim As_2S_3-Sol geringfügige Einfluß der Ionenspreizung und kleine (gemessene) Variationen des p_H stören.

Derartige Zahlenreihen zeigen, daß man in der Kolloidchemie nicht weniger genau messen kann als in anderen Zweigen der physikalischen Chemie, und daß der I. A.K.-Satz bei sachgemäßer Ausschaltung der Ionenspreizung und der c_{sol}-Variablen mit einer Genauigkeit gilt, die man häufig nur für Messungen in molekulardispersen Systemen als gültig anzunehmen pflegt.

5. Die allerschärfste Prüfung der Genauigkeit des I. A.K.-Satzes ist die rechnerische Prüfung einer Reihe von Flockungswerten an Hand der vom Verfasser 1935 gegebenen neuen Gleichung für die Schulze-Hardy-Regel[15]). Aus der Definitionsgleichung des A.K. und unter Annahme der strengen Gültigkeit des Satzes f_k = konst. läßt sich folgender Ausdruck für die Beziehung zwischen m_k, den Wertigkeiten beider Ionen (z_+ und z_-) und der Anzahl gleicher

[15]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).

Tabelle II.
As_2S_3-Sol A; f_k^+-Werte bei variierender Temperatur.

Salz	0°	18°	50°	80°
KCl	0,74	0,75	0,76	0,77
K_2SO_4	0,75	0,75	0,76	0,75
KH_2PO_4	(0,68)*)	(0,69)	(0,67)	(0,67)
$BaCl_2$	0,77	0,78	0,78	0,78
$LaCl_3$	0,74	0,74	0,76	0,76
K_3-Citrat	0,73	0,72	[0,66]**)	[0,62]*)
$K_4Fe(CN)_6$	0,77	0,76	0,73	0,70
$AlCl_3$	0,74	0,74	0,73	0,71

*) $p_H > 7$. **) Hydrolyse.

Sol B; f_k^+-Werte bei variierender Temperatur.

Salz	0°	18°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	Mittel
KCl I	—	0,766	—	0,764	0,765	0,766	0,765	—	—	**0,765**
KCl II	—	0,772	0,772	0,770	(0,779)	0,775	0,774	—	—	**0,773**
KCl III	0,786	0,785	—	—	—	—	—	(0,767)	(0,755)	**(0,776)**
K_2SO_4 I	—	0,783	0,784	0,783	0,783	0,780	0,776	—	—	**0,781**
K_2SO_4 II	0,798	—	—	—	—	—	—	(0,767)	(0,755)	**(0,773)**
$BaCl_2$ I	—	0,761	—	0,762	0,763	0,764	0,764	—	—	**0,763**
$BaCl_2$ II	—	0,771	0,776	0,770	(0,779)	0,773	0,777	—	—	**0,773**
$BaCl_2$ III	0,785	0,780	—	—	—	—	—	0,780	0,780	**0,781**

Tabelle III. As_2S_3-Sol; f_k^+-Werte bei Zusatz von Äthanol.

% Äthanol	NaCl	$MgCl_2$	$LaCl_3$
0	**0,75**	**0,79**	**0,78**
10	**0,75**	**0,79**	**0,79**
20	**0,75**	**0,79**	**0,79**
30	**0,76**	**0,79**	(0,76)
40	**0,75**	**0,79**	(0,76)
50	**0,74**	**0,79**	(0,73)
56	**0,74**	—	—
57,38	—	**0,79**	—
58	—	—	(0,74)

Tabelle IV.
As_2S_3-Sol; $c_{sol} = 4{,}67$ g/L (Schnittpunkts-Konzentration) f_k-Werte nach H. Wannow.

	Salz	p_H	m_k	f_k
1—1	LiCl	7,1	0,0579	**0,765**
	NaCl	7,1	,0529	**,765**
	KCl	7,1	,0486	**,774**
	RbCl	7,2	,0424	**,787**
	CsCl	7,0	,0291	**,820**
	NH_4Cl	6,3	,0385	**,796**
	HCl	$< 1{,}0$	,0345	**,806**
	KCl	7,1	0,0490	**0,773**
	KBr	7,0	,0490	**,773**
	KJ	7,3	,0557	**,761**
	KNO_3	6,8	,0520	**,767**
1_2—2	K_2SO_4	6,8	,0184	**0,784**
2—1_2	$BeCl_2$	3,75	$0{,}0_3776$	**0,796**
	$MgCl_2$	6,25	$,0_3900$	**,785**
	$CaCl_2$	6,00	$,0_3827$	**,793**
	$SrCl_2$	6,05	$,0_3800$	**,796**
	$BaCl_2$	5,92	$,0_3776$	**,798**
3—1_3	$AlCl_3$	5,7	$0{,}0_4854$	**0,789**
	$CeCl_3$	6,0	$,0_4985$	**,776**
	$LaCl_3$	6,0	$,0_4885$	**,786**

Ionen im Molekül (n) ableiten:

$$\frac{1}{m_k{}^+} = \frac{z_+{}^5 (z_+ + z)\, n_+}{2\, k} \quad \text{(für negative Sole)}$$

ein Ausdruck, in dem also nur eine einzige Zahlenkonstante (k) vorkommt. Setzt man den Wert der Flockungskraft des einwertigen Salzes $\left(= \frac{1}{m_k{}^{\mathrm{I}}}\right)$ gleich 1, so ergibt sich theoretisch die folgende Reihe der Fällungskräfte:

$$\begin{array}{cccccc} 1\text{—}1 & & 1_2\text{—}2 & & 2\text{—}1_2 & 3\text{—}1_3 \text{ usw.}^{16}) \\ \frac{1}{m_k{}^{\mathrm{I}}} & : & \frac{1}{m_k{}^{\mathrm{I}} \cdot 2} & : & \frac{1}{m_k{}^{\mathrm{II}}} & : \frac{1}{m_k{}^{\mathrm{III}}} \\ = 1 & : & 1{,}5 & : & 48 & : 486 \end{array}$$

Man kann nun in sehr scharfer Weise das Zutreffen des quantitativen I. A.K.-Satzes dadurch prüfen, daß man die entsprechenden Verhältnisse für die experimentell ermittelten m_k-Werte bildet. Freilich ist diese Prüfung überaus empfindlich, wie früher an einem Beispiel (CuO) ausführlich gezeigt wurde[17]). Es genügen bereits Abweichungen zwischen Experiment und Theorie, die einer Variation von wenigen Einheiten der dritten Dezimale der f_k-Werte entsprechen, um schon ganz erhebliche Verzerrungen in der obigen Reihe relativer Zahlen zu verursachen. Auch bei sehr großer experimenteller Genauigkeit kann man also bei der Prüfung des I. A.K.-Satzes an Hand dieser Wertigkeitsformel nur eine Übereinstimmung in der Größenordnung der relativen reziproken flockenden Molaritäten erwarten.

Versucht man trotzdem diese Prüfung z. B. an den in Tabelle IV wiedergegebenen Messungen von H. Wannow, so hat man so vorzugehen, daß man innerhalb der einzelnen Wertigkeitsklassen die Mittelwerte von m_k bildet, ihre Reziproken nimmt, und diese Reziproken durch den ersten Wert $\left(\frac{1}{m_k{}^{\mathrm{I}}}\right)$ dividiert. Man erhält:

1 : 1,5 : 48 : 486 theoretisch,
1 : 1,3 : 57 : 510 experimentell.

Das ist eine sogar ungewöhnlich gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Im übrigen ist hier auch leicht zu erkennen, warum die zwei Zahlen für die beiden höherwertigen Salze etwas zu hoch sind. Hierzu sind nur die p_H-Werte in Tabelle IV einzusehen. Man erkennt, daß die Lösungen der 2- und 3wertigen Salze deutlich saurer waren als die der einwertigen, was eine Verstärkung der Fällungskraft in den ersteren Fällen bedeutet. In der Tat beträgt das Mittel von f_k für alle 1wertigen Salze **0,781**, das Mittel für alle 2- und 3wertigen Salze jedoch **0,790**. Letztere Zahl ist also um 8 Einheiten der dritten Dezimale höher als erstere, was sich, wie schon erwähnt, bei dieser empfindlichen Genauigkeitsprüfung deutlich bemerkbar macht.

6. Die praktische Anwendbarkeit des Satzes wird u. a. gezeigt dadurch, daß der Verfasser wiederholt nicht nur in der Vorlesung, sondern sogar am Schlusse eines Vortrages an einem möglichst klaren As_2S_3-Sol von 4—5 g/L Gehalt die Richtigkeit des I. A.K.-Satzes vordemonstriert hat. Wendet man die alte Titriermethode von Linder und Picton an, unter Benutzung eines Tyndallkegels und geeigneter Konzentration[18]) der drei Lösungen (KCl, $MgCl_2$ und $LaCl_3$), um allzugroße Verdünnungsfehler zu vermeiden, und titriert bis zu beginnender bleibender Trübung, so ergibt die Umrechnung der gefundenen Flockungsmolaritäten in der Regel durchaus f_k-Werte von gleicher Größenordnung, meist zwischen 0,75 und 0,80.

Der I. A.K.-Satz ist also durchaus im Gegensatz zu der Meinung von Weiser und Milligan nicht nur ein theoretisches Grenzgesetz, das nur für „ideale", praktisch selten zu realisierende Ausnahmefälle gilt, sondern ist sehr wohl praktischer Anwendung fähig. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung richtig gemessener Flockungswerte, ein Punkt, auf den weiter unten noch näher eingegangen wird. Der I. A.K.-Satz ermöglicht zum ersten Male in der Geschichte der Kolloidchemie die Stabilität schwach solvatisierter Sole gegenüber Elektrolyten verschiedener Wertigkeit, gegenüber dem Einfluß von Temperatur und Zusatz von Nichtelektrolyten zum Dispersionsmittel usw. mit zuweilen ausgezeichneter Annäherung durch eine einzige Zahl zu kennzeichnen. Die überwiegende Menge aller im Schrifttum gemessenen As_2S_3-Sole zeigt z. B. ein f_k zwischen 0,70 und 0,80, und sehen wir von zwei Punkten der ganz herausfallenden Al-Kurve bei Weiser und Milligan ab (siehe Abschn. 7), so bewegen sich auch ihre neuen für As_2S_3 gefundenen f_k-Werte alle zwischen ca. 0,72 und 0,86. Dagegen haben chemogene Goldsole in allen, dem Verfasser bisher bekannten Fällen ein $f_k > 0{,}80$. Noch höhere Werte findet man bei elektrogenen Pt- oder CuO-Solen usw.

[16]) Die Zahlen für die anderen Salztypen sind loc. cit. angegeben.

[17]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **75**, 53 (1936).

[18]) Die Lösungen müssen so konzentriert sein, daß jeweils wenige ccm zur Flockung genügen und die hineingebrachten ccm gegenüber 100 ccm gegebenenfalls vernachlässigt werden können.

Im übrigen ist der Satz $f_k \cong$ konst. geprüft und richtig gefunden worden bei den Solen von Au, Ag, Pt, S (nach Weimarn), MnO_2, TiO_2 (stark dialysiert und verdünnt), Al_2O_3 (elektrogen), $Fe(OH)_3$ (stark dialysiert und verdünnt). $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ (in verdünnten ungereinigten oder konzentrierten gereinigten Solen), CuO (elektrogen), Berliner Blau (gereinigt; Lederer), As_2S_3, Sb_2S_3, HgS, AgJ[19]), Mastix, Kongorubin, Humussäure, Suspensionen von Quarz, Emulsionen von Mineralöl usw.

7. Weiser und Milligan bringen in ihrer angeführten Arbeit nun ebenfalls neue Messungen an $Cu_2Fe(CN)_6$-, $Fe(OH)_3$- und As_2S_3-Solen. Sie prüfen einerseits die Burton'sche Regel, andererseits den I. A.K.-Satz, und kommen zu völlig negativen Resultaten. Es gilt bei diesen neuen Versuchen weder die erste noch die zweite Gesetzmäßigkeit, nicht einmal bei den so eingehend untersuchten As_2S_3-Solen. Es entsteht die Frage, worauf diese auffällige Diskrepanz nicht nur gegenüber den Resultaten so zahlreicher anderer Forscher, sondern zum Teil sogar zu Weiser's eigenen älteren Versuchen am As_2S_3-Sol zurückzuführen sind. Die letzteren hat der Verfasser vom Standpunkt der A.K.-Theorie geprüft und, soweit die nicht sehr umfangreichen Versuchsreihen es zu schließen erlauben, durchaus in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Forscher gefunden[20]). So sind in Fig. 4 die früheren Versuche von Weiser und Nicholas an As_2S_3-Sol über die Burton'sche Regel in f_k, c_{sol}-Kurven dargestellt, während Fig. 5 die Originalfigur von Weiser und Milligan aus ihrer letzten Arbeit bringt, bei der die c_{sol}-Achsen von rechts nach links, also entgegengesetzt zu der Darstellung in Fig. 4 gerichtet ist.

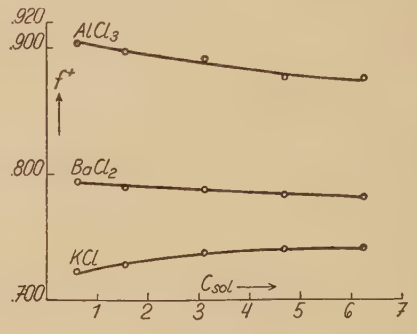


Fig. 4

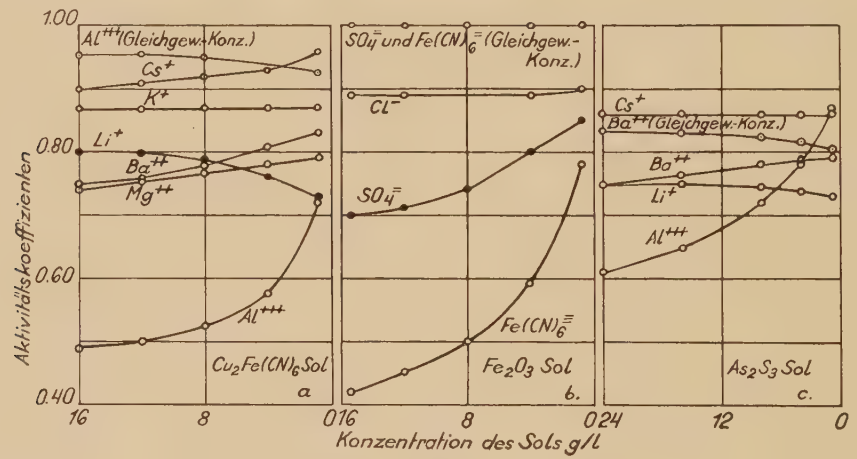


Fig. 5

Vergleichen wir Fig. 4 mit Fig. 5 rechtes Bild, so sehen wir, daß in ersterem Bild die f_k, c_{sol}-Kurven sowohl der Burton'schen Regel gehorchen, als auch, entsprechend dem II. A.K.-Satz, bei höheren Solkonzentrationen sich systematisch nähern, obschon in dem untersuchten zu kleinen Konzentrationsgebiet ein Zusammentreffen oder gar Schneiden noch nicht erfolgt.

[19]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **75**, 302 (1936); Zahlen von A. Basinski. In einer neueren, polnisch geschriebenen, dem Verf. nur im Referat (Kolloid-Z. **89**, 77, 1939) zugänglichen Arbeit findet A. Basinski beim AgJ-Sol in verdünnten Solen keine Konstanz von f_k (was nach der Burton'schen Regel und dem III. A.K.-Satz durchaus zu erwarten ist). Beim Einfluß der Temperatur gehorchen die einwertigen Salze dem I. A.K.-Satz (f_k = konst.), dagegen nicht die 2- und 3wertigen. Beim Einfluß von Methanol und Äthanol gehorchten umgekehrt $LaCl_3$ und $Ba(NO_3)_2$ dem I. A.K.-Satz, dagegen KNO_3 und $ThCl_4$ nicht. Da über die angewandte Methode zur quantitativeren Bestimmung von Flockungswerten im Referat nichts ausgesagt wird, die Genauigkeit dieser Methode für eine quantitative Prüfung dieser Art aber ausschlaggebend ist (vgl. im Text, Abschn. 8), kann zu diesen Ergebnissen nicht weiter Stellung genommen werden.

[20]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **75**, 39 (1936).

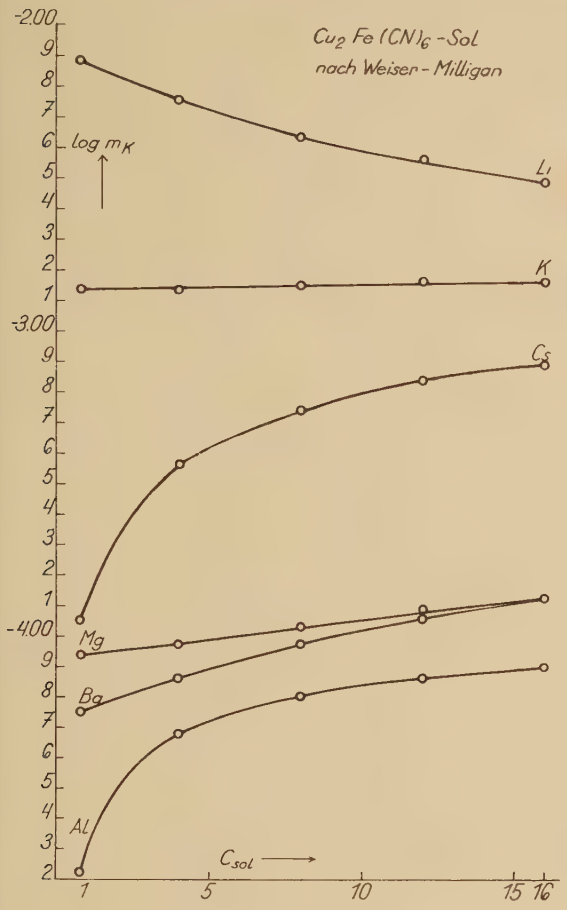


Fig. 6

Ganz im Gegensatz hierzu laufen im neuen Bild die f_k, c_{sol}-Kurven völlig unregelmäßig durcheinander, und die Einzeichnung der den sog. Gleichgewichtskonzentrationen entsprechenden, nach den Erörterungen von Abschnitt 2 sinnlosen Kurve macht das Bild noch verwickelter. Völlig heraus fällt insbesondere Cs-Ion gegenüber Li-Ion.

Womöglich noch verwickelter sind die Verhältnisse beim ebenfalls negativen $Cu_2Fe(CN)_6$-Sol; linkes Bild. Da für die Messungen an diesem Sol — aber nur für dieses Sol — die Arbeit auch die Zahlen bringt[21]), sind in Fig. 6 und 7 die für die Arbeiten dieser Reihe gewohnten Darstellungen neu gezeichnet worden. In Fig. 6 ist als

[21]) Höchst bedauerlicher Weise veröffentlicht das J. Amer. chem. Soc. in der Regel entweder nur die Zahlen oder nur die graphischen Darstellungen, was die weitere Verwertung der Publikationen z. B. zu Berechnungen der vorliegenden Art, illusorisch macht. Nicht immer ist es möglich, wie dies der Verf. schon wiederholt hat tun müssen, die amerikanischen Fachgenossen privatim um Mitteilung der Zahlen zu bitten, die ihren Figuren zugrunde liegen.

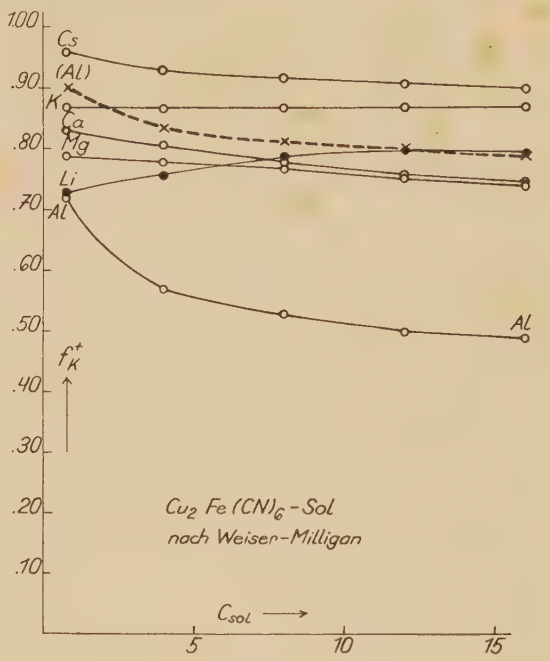


Fig. 7

Ordinate der Logarithmus der flockenden Molarität aufgetragen worden, entsprechend einem in den letzten Jahren in unserem Laboratorium eingeführten zweckmäßigen Gebrauch[22]). Man kann auf diese Weise die bekanntlich mehrere Dezimalen divergierenden m_k-Werte bei verschiedenen Wertigkeiten in ein einziges Koordinatensystem bringen und vermeidet damit die sehr unübersichtliche Verwendung von zweierlei Maßstäben in derselben Figur, wie dies bei den entsprechenden Bildern von Weiser und Milligan der Fall ist. Man erkennt, daß zwar die Li-Kurve normale Lage und Krümmung hat, nicht jedoch die Cs-Kurve, die genau entgegengesetzt verläuft, während die übrigen Kurven ungefähr der Burton'schen Regel zu entsprechen scheinen. Auch das unverkennbare Zusammenrücken der Kurven bei steigendem c_{sol} scheint der im Sinne der A.K.-Theorie erweiterten Burton'schen Regel zu entsprechen. Die schärfere Prüfung der f_k, c_{sol}-Funktion (Fig. 7) zeigt indessen die weitgehende Anomalie sowohl gegenüber der im Sinne der A.K.-Theorie erweiterten Burton'schen Regel (dem II. A.K.-Satz), als auch gegenüber dem I. A.K.-Satz. Verglichen mit dem Normalfall negativer Sole (z. B. Fig. 4) liegt nicht nur wieder die Cs-Kurve völlig verkehrt und mit falscher Krümmung, sondern auch die Al-Kurve liegt statt an höchster an niedrigster Stelle. Während

[22]) Siehe H. Kauffmann, loc. cit.

die übrigen Kurven bei steigendem c_{sol} wenigstens etwas zusammenrücken, fällt die Al-Kurve völlig heraus. Das Al-Ion flockt mit anderen Worten viel schwächer, als es sollte; der Unterschied seines m_K gegenüber den niederwertigen Solen erscheint viel zu klein. Das Sol erscheint gegenüber diesem Salz viel stabiler, als es nach allgemeiner sonstiger Erfahrung sein sollte. Obgleich der Verfasser den amerikanischen Fachgenossen natürlich nicht Dezimalfehler zumutet, hat er in Fig. 7 immerhin die Al-Kurve eingezeichnet für den hypothetischen Fall, daß doch ein Dezimalfehler z. B. im Druck vorliegen sollte. Dann würde sich die Anomalie in der Hauptsache auf das völlige Herausfallen des Cs-Ions und auf die ungewöhnliche Gradlinigkeit der K-Kurve beschränken. Das Zusammenrücken der Kurven bei höheren c_{sol}-Werten ist übrigens auch ohne diese hypothetische Kurve erkennbar.

Am einfachsten sind noch die Verhältnisse beim $Fe(OH)_3$-Sol; mittleres Bild in Fig. 5. Alle drei f_k, c_{sol}-Kurven nähern sich bei großen Verdünnungen. Ob sie sich schneiden, ist freilich fraglich. Die gleichsinnige Krümmung widerspricht der üblichen Form der Burton'schen Regel und auch dem II. A.K.-Satz. Wie sich ein ebenfalls chemogenes, indessen weitgehend gereinigtes $Fe(OH)_3$-Sol in der log m_k, c_{sol}-Darstellung verhält, zeigt Fig. 8 nach H. Kauffmann (loc. cit.). Man beachte die zwar schwache, aber unverkennbar entgegengesetzte Krümmung der KCl-Kurve gegenüber den anderen Kurven der höherwertigen Salze.

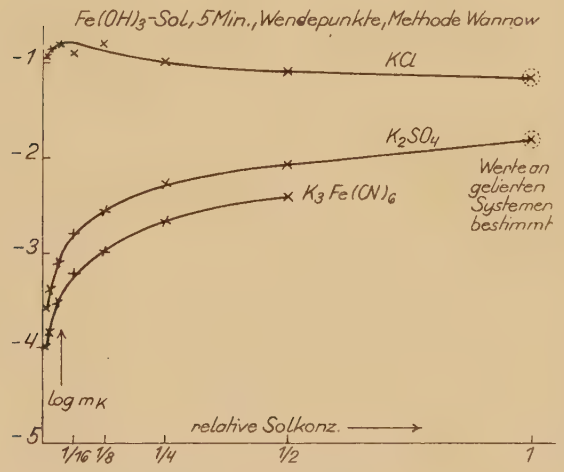


Fig. 8

8. Versucht man diese Anomalien und Diskrepanzen zu verstehen, so hat man hierzu zwei Möglichkeiten: Entweder sind die Versuche von Weiser und Milligan an Solen angestellt worden, für welche der I. und II. A.K.-Satz gar nicht aufgestellt wurden, oder aber es liegen wesentliche methodische Fehler vor.

Für den Fall As_2S_3-Sol scheidet die erste Möglichkeit nach den voranstehend referierten eigenen Ergebnissen an diesem Sol wohl endgültig aus. Hier kann es sich nur um methodische Fehler handeln, denn As_2S_3-Sol ist zweifellos ein typisches schwach solvatisiertes Sol mit geringer Ionenspreizung und geringem Elektrolytgehalt. Inwieweit das $Cu_2Fe(CN)_6$-Sol dieser Definition entspricht, kann zweifelhaft sein. Das Sol ist noch sehr wenig in bezug auf seine Koagulationserscheinungen sowie überhaupt untersucht worden, und es besteht die Möglichkeit, daß es zu den konzentrationsvariablen Solen gehört wie z. B. manche $FeOH)_3$- und $Cr(OH)_3$-Sole. Die letzteren können unter Umständen nach A. Lottermoser und W. Riedel[23]) einfach durch Verdünnen nicht nur ihre Ladungsgröße, sondern sogar ihren Ladungssinn ändern. Eine Untersuchung der Burton'schen Regel und der A.K.-Sätze bei solchen Systemen muß selbstverständlich zu schweren Anomalien führen. Ebenfalls zu den konzentrationsvariablen, nicht der Burton'schen Regel gehorchenden und auch nicht vom A.K.-Satz erfaßbaren Solen gehören aber auch manche Sole mit größeren Elektrolytgehalten. Wie bekanntlich C. H. Sorum und seine Mitarbeiter[24]) an Hydroxydsolen, E. Lederer an Berlinerblau, H. Wannow (loc. cit.) auch an TiO_2-Solen zeigten, gilt die Burton'sche Regel nur bei elektrolytarmen Solen. Lage und Sinn der Krümmung der Kurven kann völlig verändert werden bei Zusatz solbildender bzw. dissolvierender Elektrolyte wie etwa von $FeCl_3$ bei $Fe(OH)_3$. Dementsprechend gelten für diese Sole auch in der Regel die A.K.-Sätze um so besser, je reiner sie sind, wennschon auch bei sehr reinen Solen dieser Art noch immer die Möglichkeit einer Konzentrationsvariabilität besteht, wie gleich noch näher erörtert werden wird.

Weiser und Milligan haben ihr $Cu_2Fe(CN)_6$-Sol hergestellt durch Peptisieren des Gels in 0,005 n $K_3Fe(CN)_6$. Eine weitere Dialyse oder Kennzeichnung der Reinheit etwa durch Angabe der Leitfähigkeit ist nicht erfolgt. Das $Fe(OH)_3$-Sol wurde durch Versetzen von $FeCl_3$ mit Ammoniak bis kurz vor der Ausfällung hergestellt und nachträglich kalt und heiß dialysiert

[23]) A. Lottermoser und W. Riedel, Kolloid-Z. **51**, 30 (1930).

[24]) C. H. Sorum und Mitarbeiter, Literatur siehe Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).

„bis zur gewünschten Reinheit". Diese wird nur definiert durch einen Chlorgehalt des fertigen Sols von 1 Cl auf 48 Fe. Das bedeutet zweifellos noch einen erheblichen Gehalt an Cl-Ion und wahrscheinlich auch an $FeCl_3$. Als typisch elektrolytarme Sole kann man diese beiden Sole von Weiser und Milligan nicht bezeichnen, und es erscheint sehr wohl möglich, daß die völlige Abweichung nicht nur von der Burton'schen Regel, sondern z. B. auch von den Kauffmann'schen Resultaten (loc. cit. S. 98, Fig. 15 und 16) auf die nicht genügende Entfernung der Elektrolyte zurückzuführen ist. Die Kauffmann'schen ebenfalls chemogenen $Fe(OH)_3$-Sole waren bis zu einer Leitfähigkeit von $7{,}6 \times 10^{-4}$ r. O. dialysiert worden, und gehorchten dann, was Lage und Krümmung der Kurven anbelangt, durchaus der Burton'schen Regel. Die amerikanischen Fachgenossen zitieren selbst Sorum, aber nicht in diesem für die Erklärung der Anomalien besonders wichtigen Punkte.

Bei dem völligen Herausfallen der CsCl-Kurven in beiden Fällen, in denen dies Salz verwandt wurde, liegt es natürlich nahe, an eine Verunreinigung dieses Salzes zu denken. Auch Wannow (loc. cit. S. 435) fand bei diesem Salz gewisse Abweichungen (vgl. auch obige Tab. IV). Das Präparat war frei von SO_4, Ba und Erden, enthielt aber noch eine deutliche Spur Na, die bei quantitativen Messungen, wie sie zur Prüfung des A.K.-Satzes nötig sind, wegen des großen Unterschiedes der Atomgewichte (Cs = 132,8; Na = 23) schon eine Rolle spielen konnte. Diese Abweichungen sind aber nicht im entferntesten zu vergleichen mit den von Weiser und Milligan gefundenen, wie sie z. B. in der gerade entgegengesetzten Krümmung der f_k, c_{sol}-Kurven für LiCl und CsCl beim $Cu_2Fe(CN)_6$-Sol in Erscheinung treten; vgl. Fig. 6 und 7. Die Cs-Kurve hat bei Weiser und Milligan den Krümmungssinn der Ba- und Mg-Kurven. Vielleicht würden die Fachgenossen ihr CsCl-Präparat auf eine Verunreinigung durch zweiwertige Ionen nochmals prüfen.

Handelt es sich bei voranstehenden Bedenken nur um Möglichkeiten von Fehlern, welche für die beschriebenen Anomalien verantwortlich gemacht werden könnten, so muß der Verfasser nunmehr auf einen Punkt hinweisen, in dem Weiser und Milligan mit Sicherheit nicht so verfahren sind, wie es zur Prüfung insbesondere der A.K.-Sätze nun einmal nötig ist. Es handelt sich um ihre Methodik zur quantitativen Bestimmung von Flockungswerten. Hierüber steht nur folgender Satz: „By a systematic procedure of trial and error, that quantity of electrolyte was found which would just cause complete coagulation in 24 hours[25])." Was verstehen die Autoren unter „vollständiger Flockung?" Erscheinen grober Flocken oder Beginn der Sedimentation, also Trennung von Koagulat und klarem Dispersionsmittel?

Es tut dem Verfasser leid, feststellen zu müssen, daß man mit einer derartig qualitativen und subjektiven Methode heute nicht mehr Flockungswerte bestimmen, geschweige versuchen kann, quantitative Beziehungen wie den I. A.K.-Satz zu prüfen oder gar seine Ungültigkeit festzustellen. Gewiß haben auch die älteren Autoren, deren Resultate ausgezeichnet dem A.K.-Satz gehorchen, mit relativ primitiven und subjektiven Methoden gearbeitet wie z. B. Feststellung beginnender Trübung, maximaler Trübung, Feststellung des Erreichens einer bestimmten vorgelegten Trübung usw. Von allen solchen möglichen Schnellmethoden ist aber die von Weiser und Milligan gewählte, die Feststellung vollständiger Flockung — falls es sich wirklich um das Erscheinen grober Flocken oder gar beginnende Sedimentation handelt — unzweifelhaft die unglücklichste, und zwar aus folgenden Gründen:

Es ist den amerikanischen Autoren anscheinend unbekannt geblieben, daß die Koagulate, d. h. die über ultramikroskopische Dimensionen hinaus gewachsenen, sedimentationsfähigen Aggregate der Primärteilchen ein und desselben Soles, ganz verschieden sein können, und zwar nicht nur verschieden bei Koagulation mit verschiedenwertigen Elektrolyten, sondern sogar schon verschieden bei variierender Konzentration des Soles. Es entstehen Flocken von verschiedenem Volum, von verschiedener Solvatation, verschiedener Packungsdichte und entsprechend verschiedener Sedimentationsgeschwindigkeit. Einige Beispiele mögen die Größe dieser Unterschiede demonstrieren.

Schon die maximale, von einem Sol bei der Koagulation erreichbare Trübung variiert mit der Wertigkeit der Salze. Fig. 9 zeigt nach H. Wannow[26]) die Trübungswerte bei einem verdünnten[27]) As_2S_3-Sol (0,0605 g/L), aufgetragen gegenüber dem f^+ der zugesetzten Elektrolyte im Dispersionsmittel. Man sieht, wie das Trübungsmaximum beim KCl bei weitem den höch-

[25]) Sperrdruck von Wo. O.
[26]) H. Wannow, Kolloid-Z. **77**, 51 (1936).
[27]) Bei dem also wegen seiner großen Verdünnung der I. A.K.-Satz noch nicht gilt.

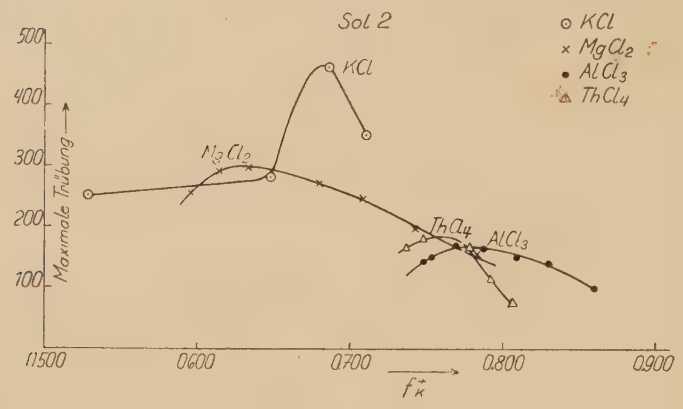


Fig. 9

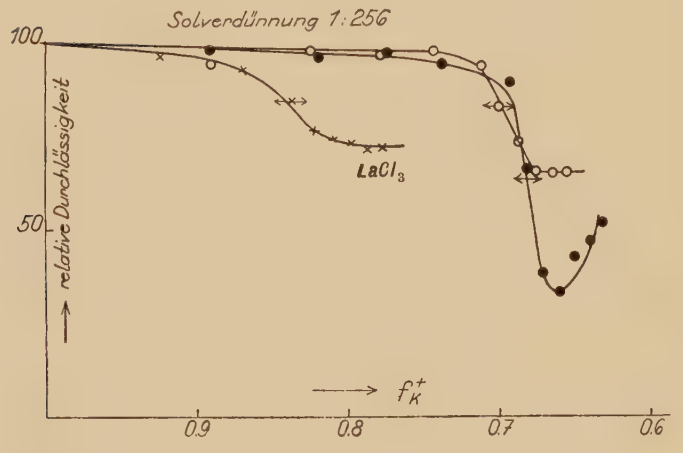


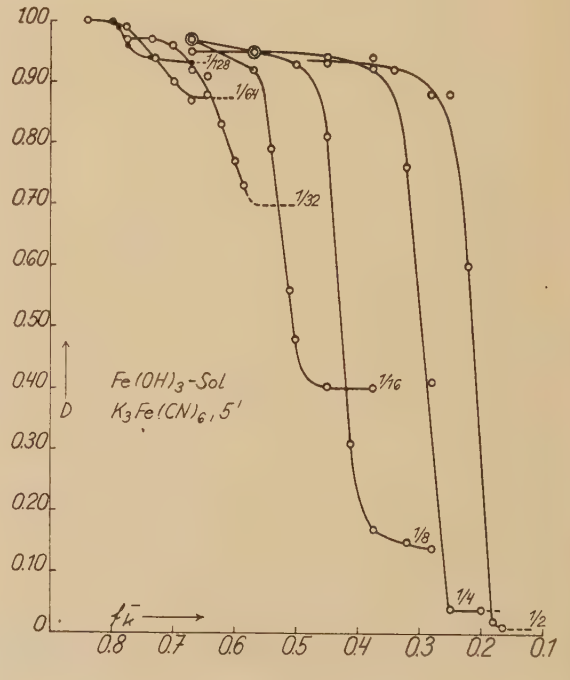
Fig. 10

sten Wert erreicht, dann folgt das Trübungsmaximum beim $MgCl_2$, und dann die Maxima für $AlCl_3$ und $ThCl_4$. Ebensowenig stimmen aber die Endwerte der Trübung bei der Koagulation, also die Trübungen kurz vor dem Erscheinen makroskopischer sedimentierender Flocken überein. Dies zeigt Fig. 10 nach H. Wannow und K. Hoffmann[28]) ebenfalls an einem verdünnten As_2S_3-Sol. (Die Ordinate bedeutet hier Durchlässigkeit, also das Reziproke der Trübung.) Würde man hier entsprechend der oft geübten Methodik die Erreichung einer bestimmten Trübungsstärke z. B. von reziprok 0,65 als quantitatives Kennzeichen der Flockung wählen, so würde nach dieser Methodik der höchstwertige Elektrolyt $LaCl_3$ überhaupt nicht flocken, während $MgCl_2$ gerade an der Flockungsgrenze stehen und nur das einwertige KCl deutlich flocken würde. Man würde also bei Benutzung eines so späten Koagulationsstadiums — entsprechend der „vollständigen Koagulation" von Weiser und Milligan nach 24 Stunden — genau eine Umkehrung der doch genügend oft erprobten Schulze-Hardy'schen Regel erhalten.

Aber auch schon Verdünnung eines Soles genügt (wenigstens in manchen Fällen), um die noch meßbaren Endwerte der Trübung, kurz vor der „vollständigen" Flockung, stark zu ändern. Fig. 11 gibt ein Beispiel von H. Kauffmann (loc. cit.) an gereinigtem $Fe(OH)_3$-Sol mit $K_3Fe(CN)_6$ als koagulierendem Elektrolyt. Man sieht, wie bei diesem Elektrolyt die Endstärke der Trübung (das Reziproke der Durchlässigkeit) stetig und stark zunimmt mit steigendem $c_{sol.}$ Bei 2- und noch mehr bei 1wertigen Anionen gibt es ein deutliches Maximum der Endtrübungsstärke bei mittleren Solkonzentrationen.

Erst recht gilt der Satz: Die Koagulate sind bei Anwendung verschiedener koagulierender Elek-

Fig. 11



[28]) H. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).

trolyte und verschiedener Solkonzentration verschieden, wenn man etwa den Sedimentationsbeginn, die Sedimentationsgeschwindigkeiten oder die Sedimentvolumina der sich bei „vollständiger Koagulation" absetzenden Flocken als quantitative Koagulationskriterien wählt. Fig. 12

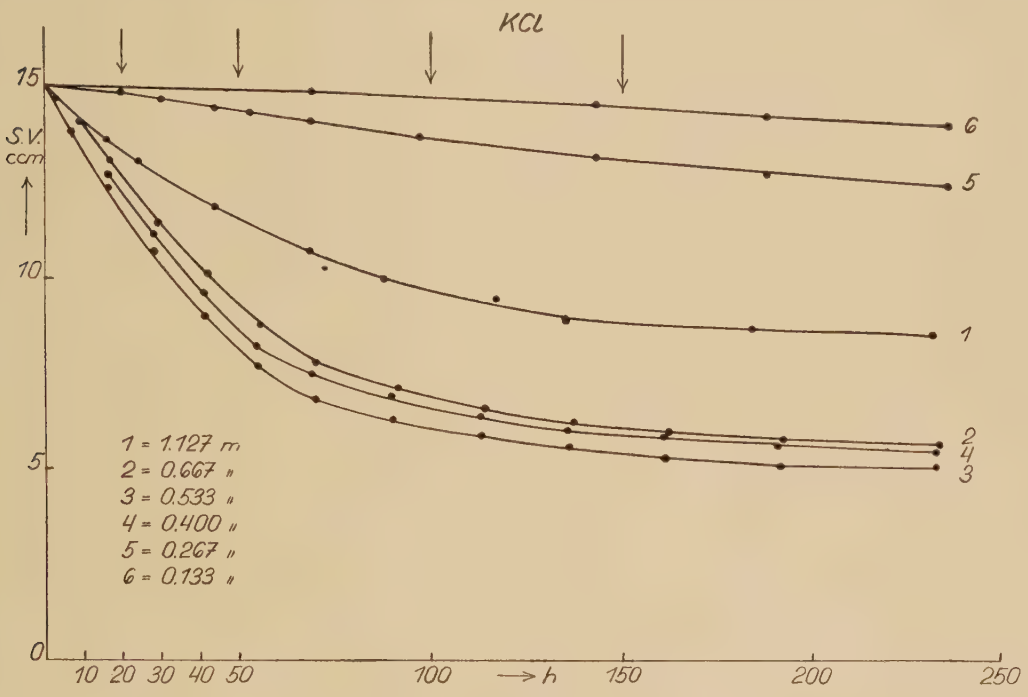


Fig. 12

gibt ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Sedimentation beim Kongorubin[29]) bei Koagulation mit KCl, wobei noch zu bemerken ist, daß die Koagulate des Kongorubins viel voluminöser sind als z. B. diejenigen des As_2S_3, und daß ihre Sedimentationsgeschwindigkeiten entsprechend wesentlich kleiner sind als beim As_2S_3. Man beachte die rechts in der Figur eingeschriebenen Nummern der Kurven und die diesen Nummern entsprechenden Molaritäten des KCl. Es zeigt sich, daß keineswegs die Sedimentation um so schneller einsetzt und um so schneller weitergeht, je größer die Konzentration des koagulierenden Elektrolyten ist. Vielmehr finden wir wieder ein Maximum, hier der Sedimentationsgeschwindigkeit, bei mittleren Salzkonzentrationen. Das Koagulat löst sich am schnellsten vom Dispersionsmittel bei $m_k = 0{,}533$, am langsamsten, ja mehrere Tage hindurch überhaupt kaum merklich, bei allen höheren Konzentrationen. Daß hier nicht triviale Dichteeinflüsse maßgebend sind, zeigt das analoge Verhalten des in kleinsten Konzentrationen wirksamen $LaCl_3$ (loc. cit.).

Es ist selbstverständlich keine Rede davon, daß Elektrolytwirkungen in Solen, für welche der Beginn oder die Geschwindigkeit der Sedimentation des Koagulates als Kriterien gewählt werden, dem I. A.K.-Satz oder auch der Burton'schen Regel vom Verfasser unterstellt worden sind. Solche End- oder Folgeerscheinungen der unter dem allgemeinen Namen „Koagulation" zusammengefaßten verschiedenartigen Teilvorgänge unterstehen wenigstens im Falle typischer Sole[30]) eigenen und anderen Gesetzmäßigkeiten als die primären Koagulationsvorgänge im engeren Sinne des Wortes, nämlich die Loslösung der Einzelteilchen vom Dispersionsmittel und ihre Vereinigung zu Sekundärteilchen und Aggregaten, die noch nicht so groß sind, um Sedimentationserscheinungen zu zeigen.

[29]) H. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 164 (1937).

[30]) Bei gröberen Dispersionen (z. B. Quarzsuspensionen) liegen die Verhältnisse viel einfacher als bei den höher dispersen Solen, so daß z. B. bei monodispersen Quarzsuspensionen auch zwischen Sedimentationsgeschwindigkeit und A.K. einfache quantitative Beziehungen auftreten; vgl. weiter unten Abschn. 9.

Die älteren Autoren (Schulze, Picton und Linder usw.) haben ganz sachgemäß das Eintreten von Trübung als Kriterium gewählt. Spätere Autoren wandten bekanntlich mannigfaltige quantitative optische u. a. Methoden an, um diese wesentlichsten Teilprozesse wirklich zahlenmäßig zu erfassen[31]). Gewiß kann man darauf hinweisen, daß sich die Verschiedenheiten von Solvatation, Packungsdichte usw. theoretisch auch schon bei den ersten Stadien der Aggregation bemerkbar machen müßten. Hierauf kann man aber erwidern, daß diese Faktoren im Anfangsstadium am wenigsten in Erscheinung treten werden neben dem Primärakt der Teilchenvereinigung. Die theoretisch ideale Methode, die ultramikroskopische Auszählung der Teilchen, erfaßt offenkundig diesen Primärakt am besten, und es sind praktische und experimentelle Gründe, die uns zwingen, zu den indirekten Methoden zu greifen. Auch die künftige Weiterentwicklung der A.K.-Theorie wird selbstverständlich zunächst bei dem Primärakt ansetzen. —

Voranstehende Erörterungen führen also zu dem Schluß, daß die Versuche von Weiser und Milligan mit einer Methodik angestellt worden sind, die schon an sich und für sich unglücklich ist, weil sie nicht den wesentlichen Teil der Koagulation erfaßt, vielmehr nur eine Folgeerscheinung der Teilchenaggregation. Sodann aber ist die Methodik von Weiser und Milligan viel zu qualitativ, als daß mit ihrer Hilfe über die Anwendbarkeit der A.K.-Theorie im positiven oder negativen Sinne etwas ausgesagt werden könnte.

8. Es erscheint angebracht, hier daran zu erinnern, daß die A.K.-Theorie ja nicht nur den Normalfall der Elektrolytkoagulation quantitativ erfaßt, sondern daß noch eine ganze Reihe weiterer Koagulationsphänomene, wie etwa die Erscheinungen der Doppelflockung (oder der sog. „unregelmäßigen Reihen"), der Ionenantagonismus bei der Flockung, der Einfluß von Temperatur und Zusatz von Nichtelektrolyten usw. von der neuen Theorie zum Teil zahlenmäßig erfaßt, zum Teil wenigstens neu beleuchtet worden ist. Wie die Arbeiten von A. von Buzágh[32]) und seinen Mitarbeitern zeigen, werden auch noch ganz andere Elektrolytwirkungen in hydrophoben Systemen, wie die Haftfestigkeit von Pulvern in Elektrolyten, ihre Filtrationsgeschwindigkeit, die Flüssigkeitsaufnahme ihrer Sedimente, die Viskosität ihrer Suspensionen usw. durch die Heranziehung des A.-Koeffizienten einfacher und genauer zusammengefaßt, als dies bisher möglich war. Als Beispiel für diese Rolle des Aktivitätskoeffizienten bei gröberen, mikroskopisch auflösbaren Quarzsuspensionen sei die Tabelle V von A. von Buzágh wiedergegeben[33]).

Tabelle V. Elektrolytwirkungen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit und die Haftfestigkeit einer monodispersen Quarzsuspension nach A. von Buzgáh.

Elektrolyt	m_S (Millimol)	f^+	Haftfestigkeit (dyn/cm²)
NaCl	42	0,78	1,88
KCl	40	,79	1,84
Na_2SO_4	17	,83	1,96
Na_3PO_4	28	,76	1,80
$TK_3Fe(CN)_6$	5,5	,89	1,92
$K_4Fe(CN)_6$	8,5	,84	1,87
$CaCl_2$	0,7	,81	1,98
$BaCl_2$	0,5	,84	1,94
$MgSO_4$	0,32	,85	1,82
$AlCl_3$	(0,00012)	(,96)	(2,05)

Man sieht, daß zunächst für die Sedimentationsgeschwindigkeit in verschiedenen Elektrolyten ebenfalls der Satz gilt: $f_k \cong$ konst. Andererseits zeigen die Haftversuche, die mit der gleichen Quarzsuspension und den gleichen Lösungen ausgeführt wurden, daß auch die gut meßbare Haftfestigkeit bei gleichem A.K. ebenfalls in guter Annäherung konstant ist[34]). Der A.K. ist also auch eine die Haftfestigkeit von Quarzteilchen in Neutralsalzen bestimmende Größe, wie von A. von Buzágh auch noch anderweitig (loc. cit.) gezeigt wurde.

Desgleichen sei daran erinnert, daß auch die rechnerische Behandlung der Adsorption starker Elektrolyte an Kohle usw. unter Einführung des A.-Koeffizienten auffällig einfache, nämlich lineare Adsorptionsisothermen liefert über sehr große Konzentrationsgebiete[35]), und daß z. B. die Adsorption von HCl und H_2SO_4 an Kohle bei Heranziehung der A.K.-Theorie durch eine einzige Gleichung (mit zwei gleichen Zahlenkonstanten) erfaßt werden konnte.

Am interessantesten in theoretischer Hinsicht ist schließlich wohl der Befund von

[31]) Siehe eine Aufzählung und Diskussion solcher Methoden bei H. Wannow (loc. cit.).

[32]) A. von Buzágh und Mitarbeiter, letzte Arbeit Kolloid-Z. **91**, 191, 279 (1935); daselbst frühere Arbeiten.

[33]) A. von Buzágh, J. physic. Chem. **43**, 1005 (1939).

[34]) Der herausfallende Wert des $AlCl_3$ ist wohl auf die Hydrolyse des Salzes zurückzuführen.

[35]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **87**, 128, 284; **88**, 144 (1939); S. Broese, Kolloid-Z. **91**, 20 (1940).

J. E. Ricci und T. W. Davis[36]), daß auch für die echte Löslichkeit schwerlöslicher Salze (Bariumjodat, Silberazetat usw.) ein ganz analoger Satz gilt. Es ist $f_s^{\pm}$, d. h. der Gesamt-Aktivitätskoeffizient der gesättigten Lösungen, insbesondere bei Variation der DK des Lösungsmittels, $\cong$ konst. Eine durch Temperaturerhöhung, Lösungsmittelzusatz oder auf sonstige Weise übersättigte Lösung dieser Salze „fällt aus" bei konstantem Werte des A.K. Dies ist offenbar eine theoretisch besonders wichtige Analogie zum Verhalten von schwach solvatisierten Solen bei der Elektrolytkoagulation[37]), in jedem Falle aber ein erneuter Hinweis darauf, daß der A.K. durchaus nicht nur ein rechnerischer Zahlenfaktor, vielmehr eine Größe von ausgesprochen physikalisch-chemischer Bedeutung ist.

Zusammenfassung.

Es werden einige Einwände erörtert, die in den letzten Jahren gegenüber der Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie der Elektrolytwirkung in schwach solvatisierten dispersen Systemen (A.K.-Theorie) erhoben worden sind. Zugleich wird ein kurzer Überblick über den jetzigen Stand der Theorie gegeben, insbesondere soweit sie sich auf die Koagulationsvorgänge bezieht.

1. Im Gegensatz zu der im Schrifttum verschiedentlich geäußerten Meinung, daß nicht die Anfangs-, sondern die Gleichgewichtskonzentration im System Elektrolyt—Sol maßgebend sei für die Koagulation, wird der entgegengesetzte Standpunkt begründet u. a. auf der Erkenntnis, daß nur der Anfangs-, aber nicht der Endzustand die für die Koagulation freie Enerige liefert. Die Adsorption ist eine den Koagulationsvorgang störende, für ihn selbst aber unwesentliche Begleiterscheinung. Die Tatsache, daß der zugesetzte Elektrolyt bei der Koagulation gelegentlich total adsorbiert wird, die Gleichgewichtskonzentration also = 0 ist, führt die Anschauung, die Gleichgewichtskonzentration sei für den Koagulationsvorgang verantwortlich, auch experimentell ad absurdum.

2. Es wird die Genauigkeit des I. A.K.-Satzes f_k = konst. (f_k = A.K. der koagulierenden Molarität) ausführlich diskutiert und mit einigem Zahlenmaterial belegt. Außer Wertigkeit und Konzentration des zugesetzten Elektrolyten sind insbesondere die zwei Variablen: Solkonzentration und Ionenspreizung, bei der Prüfung der A.K.-Theorie zu berücksichtigen. Bei bestimmten Konzentrationen und bei geringer Ionenspreizung (wie sie für typische schwach solvatisierte Sole z. B. As_2S_3 charakteristisch ist) gilt der Satz f_k = konst. quantitativ, wie an Messungen, z. B. von H. Wannow, gezeigt wird. Desgleichen gilt er quantitativ bei einem für jedes Sol charakteristischen mittleren Ionenradius. In diesen Fällen kann sogar die auf Grund der A.K.-Theorie abgeleitete Wertigkeitsgleichung des Verfassers

$$\frac{1}{m_k} = \frac{z_+^5 (z_+ + z_-)}{2K},$$

(m_k = koagulierende Molarität, z_+ und z_- Wertigkeit, K = Solkonstante), die eine außerordentlich scharfe Prüfung der Theorie ermöglicht, gut bestätigt werden. Die praktische Genauigkeit des I. A.K.-Satzes ist z. B. beim As_2S_3-Sol so groß, daß man den Satz in einem Vorlesungsversuch demonstrieren kann.

3. Nur die ersten Stadien der Elektrolytkoagulation (Loslösung vom Dispersionsmittel und Anfangsstadium der Teilchenaggregation) sind einander so ähnlich, daß sie quantitativ miteinander verglichen werden können, z. B. zwecks Prüfung des I. A.K.-Satzes. Die sekundären Endprodukte, die sedimentierenden Koagulate, wie sie bei „vollständiger Koagulation" auftreten, variieren stark in bezug auf Größe, Packungsdichte und Solvatation der Flocken mit der Wertigkeit der Elektrolyte und ihrer Konzentration, ja sogar schon mit der Konzentration der Sole. Bereits die Endtrübungen der Sole vor dem Einsetzen „vollständiger Koagulation" bei kleinen, zur Bildung makroskopischer Koagulate unzureichenden Zusätzen sind stark verschieden je nach Wertigkeit und Solkonzentration. Bei quantitativen Koagulationsmessungen sind also kurze Beobachtungszeiten und vorsichtige Elektrolytzusätze zu empfehlen, so daß nur die Anfangsstadien des später komplizierten Vorganges zur Messung gelangen.

[36]) J. E. Ricci und T. W. Davis, J. Amer. chem. Soc. **62**, 407 (1940); ausführliches Referat in Kolloid-Z. **91**, 196 (1940).

[37]) Bekanntlich ist $[f^{\pm}]^2 = f^+ \cdot f^-$. Nach der Schulze-Hardy'schen Regel kann man im Falle eines Sol-Elektrolyt-Gemisches auch schreiben:

$$[f^{\pm}{}_{Disp.\text{-}Mittel\,+\,Sol}]^2 = f^{+}{}_{DM} \cdot f^{-}{}_{Sol}.$$

Bei einem gegebenen Sol von konstanter Konzentration ist $f^-{}_{Sol}$ offenbar konstant $= k'$. Andererseits ist bei den Bedingungen der Koagulation nach dem I. A. K.-Satz auch $f^+{}_{Dm} \cong$ konst., ebenso dann auch die Quadratwurzel von $f^+{}_{Dm} \cdot k'$. Wir können also zusammenfassend schreiben:

$$[f^{\pm}{}_{Dm\,+\,Sol}]_k = k \cdot f^+{}_k \cong \text{konst.},$$

womit wir ein völliges Analogon zum Satz von Ricci $f^{\pm}{}_s \cong$ konst. erhalten. Näher wird auf diese Beziehungen in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

4. Es werden neuere Versuche von H. Weiser und Milligan näher referiert und besprochen, die anscheinend völliges Versagen sowohl der Burton'schen Regel als auch der A.K.-Sätze zeigen. Diese Diskrepanzen werden erklärt zum Teil durch die Verwendung nicht genügend elektrolytfreier, sowie möglicherweise konzentrationsvariabler Sole, insbesondere aber durch die für solche quantitative Versuche völlig ungeeignete Versuchsmethodik der genannten Autoren.

5. Es wird ein kurzer Überblick über die mannigfaltigen Anwendungen der A.K.-Theorie für das Verständnis und für die quantitative Erfassung anderer Erscheinungen in schwach solvatisierten Systemen gegeben (Haftfestigkeit, Sedimentations- und Filtrationsgeschwindigkeit, Sedimentvolum, Viskosität usw. von gröber dispersen Quarzsuspensionen, Elektrolytadsorption an Kohle usw.), und es wird schließlich auf den erst 1940 aufgestellten Satz von Ricci und Davis hingewiesen, gemäß dem auch für die normale Löslichkeit schwerlöslicher Salze die mit dem I. A.K.-Satz formal identische Beziehung gilt: $f_s \simeq$ konst. (f_s = Aktivitätskoeffizient der Lösung bei ihrer Sättigungskonzentration).

6. Voranstehende Ergebnisse bestätigen die Anschauung, daß der A.K. keineswegs nur ein numerischer Zahlenfaktor, sondern eine Größe von ausgesprochen physikalisch-chemischer Bedeutung ist.

Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik, Jena.

Chemisch erzeugte Keime im Jodsilber.

Von Lüppo-Cramer (Jena). (Eingegangen am 7. Dezember 1940)

In einer Arbeit: „Zur Reduktion des Bromsilbers durch Stannit“[1]) wies ich auf einige Unklarheiten in der Literatur über die Entwicklung mit Zinnverbindungen hin, in der oft anstatt von den alkalischen Lösungen von Zinnchlorür, also dem sogenannten Stannit, einfach von Zinnchlorür gesprochen wird. Während aber eine Stannitlösung das Bromsilber rasch zu braunem oder rotem kolloiden Silber reduziert und dabei keine merkliche Rücksicht darauf nimmt, ob vorher eine Belichtung erfolgte oder nicht, bleibt eine konzentriertere reine Chlorürlösung überhaupt ohne direkt erkennbare Wirkung, selbst bei einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden. Schon im Jahre 1924 hatte ich indessen gefunden[2]), daß Platten, die in verdünnterer Zinnchlorürlösung gebadet und dann längere Zeit gewaschen worden waren, sogar eine direkte und auch nach dem Fixieren verbleibende Dunkelfärbung von Silber hinterließen. Eine ähnliche Beobachtung machte auch M. C. F. Beukers[3]).

Es handelt sich bei der für diese Reaktion ausschlaggebenden Wirkung des Waschens und der damit verbundenen weitergehenden Verdünnung des Zinnsalzes offenbar um eine Analogie zu den zahlreichen von mir als „Entwicklungs-Paradoxien“ bezeichneten Fällen, wo die in stark verdünnten Lösungen der salzsauren Amidophenole wie auch von Ferrosulfat eintretende hydrolytische Spaltung zu einer Erhöhung des Entwicklungsvermögens gegenüber dem der konzentrierteren, also auch stärker sauren Lösung führt[4]).

Ich hatte nun in der eingangs zitierten Arbeit auch bereits kurz mitgeteilt, daß selbst das im allgemeinen so schwer reduzierbare Jodsilber sich gegenüber alkalischer Stannitlösung nicht anders verhält als das Bromsilber: es wird durch die Stannitlösung rasch durchgreifend zu kolloidem Silber reduziert und auch hierbei spielt es keine Rolle, ob vorher eine Belichtung erfolgte oder nicht.

Weitere Versuche zeigten nun aber, daß man mit einer stark verdünnten Zinnchlorürlösung auch eine bei der Entwicklung wirksam werdende Keimbildung im Jodsilber erzeugen kann. Erheblich verdünnte Lösungen des Zinnchlorürs kann man allerdings nur erhalten, wenn man von einer stark sauren Lösung ausgeht, weil sonst wieder infolge hydrolytischer Spaltung überhaupt keine regelrechte Lösung des Zinnsalzes bestehen bleibt. 1 g Zinnchlorür wurde jeweils zuerst mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure und dann mit 500 ccm Wasser übergossen. Es entsteht dann eine leidlich klare Lösung, die man auch noch viel weiter verdünnen kann, ohne daß eine Trübung eintritt. Von jener

[1]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1939**, 515.
[2]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1924**, Nr. 46.
[3]) M. C. F. Beukers, Fotogr. Ontwikkelaars, Dissert. (Delft 1934), 147.
[4]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eder's Hdb. **2**, 1] (Halle 1927), 346.

Vorratslösung 1:500 wurde für jeden Versuch 1 ccm mit 200 ccm Wasser verdünnt. In dieser Lösung 1:100000 wurden Jodsilber-Gelatineplatten früher angegebener Darstellungsweise[5]) 8 Minuten lang gebadet, 20 Minuten lang gewaschen und getrocknet. Sie wurden dann neben unbehandelten Kontrollplatten nach passender Belichtung unter der Eder-Hecht-Skala[6]) in Amidol-Pottasche 3 Minuten lang entwickelt.

Bei der Betrachtung in Dunkelkammerbeleuchtung macht sich zunächst nichts weiter bemerkbar als eine Empfindlichkeitszunahme um 10° bis 12° E.-H. bei gleichzeitiger erheblicher Erhöhung der Schwärzung. Eine Schleierbildung wurde hierbei noch nicht beobachtet. Bei physikalischer Entwicklung im sauren Metol-Silber-Verstärker scheinen ähnliche Zunahmen des Bildmaterials stattzufinden, doch verschwindet hier bald alles unter einem dichten Schleier. Nach gleicher Behandlung von Bromsilberplatten (Diapositiv) mit der stark verdünnten Zinnchlorürlösung und bei normaler Entwicklung in Metolhydrochinon trat überhaupt nur Schleierbildung ein.

Viel wichtiger als die bloße Empfindlichkeitssteigerung der Jodsilberschichten durch die Nachbehandlung mit der Zinnsalzlösung, die ja durch die Bildung von Reduktionskeimen ohne weiteres erklärt werden kann, ist aber folgende Beobachtung. Als die noch nicht fixierten, mit der Zinnchlorürlösung behandelten Platten bei hellerem Lichte betrachtet wurden, zeigte sich, direkt anschließend an die im allgemeinen bis 44° E.-H. reichende Skala noch ein allerdings schwaches, aber deutlich erkennbares umgekehrtes, positives Bild bis 76°, also eine Verminderung des an sich allerdings nur sehr geringen Schleiers durch die Lichtwirkung. Es ist dies eine vollkommene Analogie zu der früher bereits mehrfach von mir festgestellten und auch durch Reproduktion der Skalen belegten Tatsache[7]), daß auf schwach diffus vorbelichteten Jodsilberplatten bei einer zweiten skalenmäßigen Belichtung unter den Feldern stärkerer Deckung eine Ausbleichung stattfindet, an die sich das „eigentliche" Schwärzungsbild der intensiver belichteten Bildteile anschließt, daß also beim Jodsilber der Ausbleichprozeß „empfindlicher" ist als der primäre." Fig. 1 stellt ein solches Bild als Duplikat-Negativ dar.

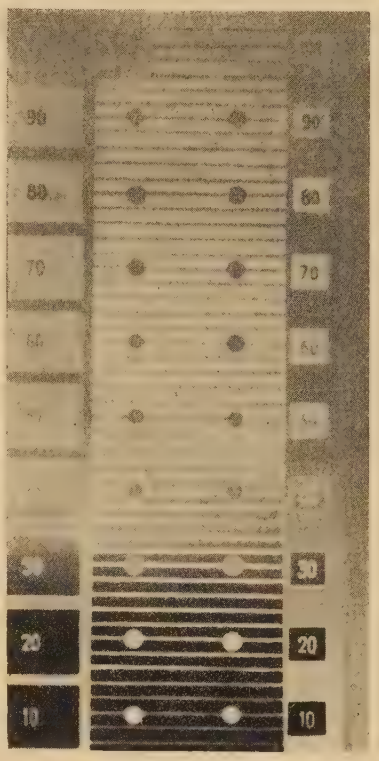


Fig. 1

Da nach den oben beschriebenen Versuchen die Jodsilberschichten nach ihrer Behandlung mit der Zinnchlorürlösung sich genau so verhalten wie nach einer allerdings sehr schwachen Vorbelichtung, so wirken die hier rein chemisch erzeugten Keime durchaus so wie die durch Belichtung entstandenen, denn auch sie werden zuerst scheinbar vernichtet bzw. unwirksam gemacht, worauf dann bei stärkerer Belichtung eine „zweite Umkehrung" erfolgt.

Auch gegenüber Halogenakzeptoren verhalten sich die mit Zinnchlorür bekeimten Jodsilberschichten ganz wie die vorbelichteten: nach Imprägnierung mit Sulfit, Bisulfit oder Ferrozyankalium blieb das Umkehrungsbild aus, doch versagte hierbei das Nitrit. Die bei reinen Jodsilberschichten nicht immer ausreichende Jodakzeptorwirkung der Nitrite im Gegensatze zu den oben genannten Substanzen wurde bereits in einer früheren Arbeit des Verfassers über die Becquerel'schen Phänomene[8]) hervorgehoben.

[5]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **27**, 2 (1929).

[6]) 100-Watt-Tageslichtlampe in 50 ccm Entfernung 30 Sekunden.

[7]) Lüppo-Cramer, Kinotechnik **11**, 65 u. 119 (1929); 329 (1930); Z. wiss. Photogr. **27**, 2 (1929); Photogr. Korresp. **71**, 89 (1935); **74**, 145 (1938).

[8]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 50 (1939).

In diesem Stadium der Untersuchung stieß ich bei der Wiederholung und Abwandlung der beschriebenen Versuche auf eine zunächst störende Überraschung. Als ich nämlich eine neue Vorratslösung des Zinnchlorürs in der angegebenen Weise herstellte und damit Jodsilberplatten derselben Emulsion wie früher behandelte, trat nicht nur nicht die Bildumkehrung, sondern überhaupt keine entwickelbare Schleierbildung mehr ein. Da die zuerst benutzte Vorratslösung aus äußeren Gründen vor ihrer Verwendung bereits mehrere Tage im offenen Kolben gestanden hatte und auch eine leichte Gelbfärbung gegenüber der ganz farblosen frischen angenommen hatte, mußte eine Veränderung der sauren Zinnchlorürlösung durch deren Alterung die Ursache ihrer früher beobachteten Wirkung auf das Jodsilber gewesen sein. Nun ist bekannt[9]), daß Zinnchlorürlösung an der Luft Sauerstoff absorbiert und daß dabei basisches Zinnchlorür unter gleichzeitiger Bildung von Zinntetrachlorid entsteht nach der Gleichung:

$$3\,SnCl_2 + O + H_2O = 2\,Sn\begin{<}{l}Cl\\OH\end{>} + SnCl_4.$$

Die Zinnchlorür-Vorratslösung zeigte ihre für den Umkehrungsprozeß günstigste Reduktionswirkung auf die Jodsilberplatten nach 3 bis 4 Tage langem Stehen im offenen Kolben bei Zimmertemperatur. Bei längerem Stehen tritt offenbar eine zu weitgehende Oxydation des Zinnsalzes ein, denn nach 5 bis 6 Tagen hatte die Lösung überhaupt keine keimbildende Wirkung mehr. Bei weiteren Untersuchungen wurde daher der Oxydationsprozeß überhaupt ausgeschlossen, indem die salzsaure Lösung in ausgekochtem, also luftfreiem Wasser hergestellt und als Vorratslösung in ganz gefüllten verschlossenen Flaschen aufgehoben wurde. In diesem Falle wurde das Optimum der beabsichtigten Wirkung der Hydrolyse unter Beibehaltung der angegebenen weiteren Verdünnung und Einwirkungsdauer auf die Platten schon in 24 Stunden erreicht.

Über den photochemischen Regressionsvorgang bei der zweiten Belichtung des diffus vorbelichteten Jodsilbers, der in der Ausbleichung gerade erst durch die schwächeren Lichtintensitäten in die Erscheinung tritt und der anscheinend eine viel höhere „Empfindlichkeit" als der primäre Zersetzungsvorgang zeigt, habe ich mich in früheren Arbeiten mehrfach ausführlich geäußert. Trotz seiner äußerlichen Verschiedenheiten gegenüber dem Solarisationsvorgang beim Bromsilber ist er doch in der Hauptsache diesem wohl wesensgleich. Die Verhältnisse liegen beim Jodsilber nur insofern viel einfacher, als die Komplikationen durch das beim Bromsilber in viel größerem Ausmaße ausgeschiedene Gesamtsilber zu Täuschungen führen können (vgl. „Koagulations"-Theorie!), die beim Jodsilber infolge seiner viel größeren Tendenz zur Umkehrung des primären Prozesses fortfallen. Beim Bromsilber ist es offensichtlich, daß mit der Umkehrung auch eine weitergehende direkte Schwärzung eintritt. Beim Jodsilber ist dies nicht ohne weiteres erkennbar, aber es ist ja wohl trotzdem anzunehmen, daß ein Unwirksamwerden der primären, entweder durch die Vorbelichtung, oder, wie im vorstehenden, rein chemisch erzeugten Keime nur dadurch zustande kommen kann, daß bei der umkehrenden zweiten Belichtung das im Innern des Kornes freiwerdende Jod „wandert"[10]) und die Entwickelbarkeit an der äußersten Kornoberfläche zunächst aufhebt.

In einer Arbeit: „Sperrschichten"[11]) habe ich bereits auf eine interessante Arbeit von W. Kuhn und G. Erdös[12]) aufmerksam gemacht, die den Vorgang bei der Bromsilber-Solarisation sehr anschaulich darstellen, indem sie folgendermaßen argumentieren:

„Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß es sich bei der Solarisation, der Herabsetzung der Entwickelbarkeit der Bromsilberkörner bei langer Belichtung um eine Zerstörung des für die Entwicklung notwendigen Kontaktes zwischen Silberknäuel und Bromsilberkorn handelt, und zwar um eine lokale chemische Zersetzung durch das aus dem Bromsilber austretende freie Halogen im Sinne der Regressionstheorie. Eine Verschärfung der Lüppo-Cramer'schen Auffassung ist vielleicht insofern möglich, als eventuell schon eine Zerstörung des Kontaktes zwischen Oberflächensilber und AgBr-Korn als entwicklungshemmend in Erwägung gezogen werden muß. Im übrigen sind aber die für die angedeutete Auffassung vorzubringenden Gründe die

[9]) Musspratt's Techn. Chemie, 4. Aufl. (Braunschweig 1922), 1226.

[10]) Vgl. hierüber u. a. O. Wiener, in: Lüppo-Cramer, Grundl. d. photogr. Negativverfahren [Eder's Handb. **2**, 1] (Halle 1927), 231.

[11]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **35**, 899 (1937).

[12]) W. Kuhn und G. Erdös, Kolloid-Z. **70**, 261 (1935).

von Lüppo-Cramer bereits geschilderten."

Weitere experimentelle Ergebnisse und theoretische Erwägungen über diese Frage findet man auch in meinen Arbeiten: „Zur Bildumkehrung auf den Photobromiden"[13]) und: „Zur direkten photochemischen Ausbleichung der Photojodide"[14]), sowie an früheren dort zitierten Stellen. Die auch bei den oben beschriebenen Versuchen mit den durch Behandlung mit Zinnsalz bekeimten Jodsilberplatten auftretende Schwärzung, die in der Gradzahl der Skala der Ausbleichperiode vorangeht und die ja auch bei vielen verwandten Vorgängen von mir beobachtet und als „zweite Umkehrung" bezeichnet wurde, beruht offenbar darauf, daß durch die intensivere Lichtwirkung gleich größere, weiter bis ins Korninnere reichende Keime erzeugt werden als durch schwächere, mehr kornoberflächlich wirkende Intensitäten und die daher einer Wieder-„Zerstörung" nicht so leicht zugänglich sind.

* * *

Auch gegenüber Farbstoffen verhält sich das mittels Zinnchlorür bekeimte Jodsilber grundsätzlich ebenso wie das vorbelichtete. Aus einer Arbeit des Verfassers: „Das farbenempfindliche Jodsilber"[15]) darf hierzu folgendes vorausgeschickt werden.

Die Tendenz zur Umkehrung des photochemischen Prozesses $AgJ = Ag + J$ wird durch zahlreiche Farbstoffe ganz beträchtlich unterstützt. Schon aus den Reaktionen, die ich als „Keimisolierung" bezeichnet und auch in dieser Zeitschrift[16]) erörtert habe, geht hervor, daß Farbstoffe aller Art die chemische Angreifbarkeit des latenten Bildes auf Bromsilber dadurch bedeutend erhöhen, daß sie durch Austauschadsorption die Silberkeime aus dem Schutzbereiche des Bromsilbers verdrängen. Das am Bromsilber adsorbierte Silber wird daher in Gegenwart der Farbstoffe reaktionsfähiger. Daß ähnliche Verhältnisse sich nun auch beim Jodsilber geltend machen können, ist ohne weiteres anzunehmen, ja bei der notorischen geringeren „Festigkeit" des Photojodides gegenüber dem Photobromid[17]) darf man sogar vermuten, daß die Farbstoffe die Silberkeime hier noch weitergehend lockern können als im Bromsilber. Da aber die Neigung zur Wiedervereinigung von Ag und J schon an sich so groß ist, spielt es bei diesen Ausbleichvorgängen auch keine entscheidende Rolle mehr, ob die betreffenden Farbstoffe gegenüber dem Bromsilber Sensibilisatoren oder — vermöge ihres Oxydationsvermögens — Desensibilisatoren sind.

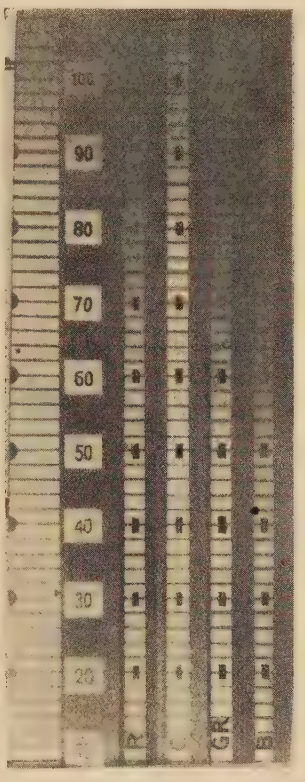


Fig. 2

Fig. 2 stellt als Duplikatnegativ ein solches Umkehrungsbild auf vorbelichtetem Jodsilber nach einer vorherigen Imprägnierung mit dem basischen Sensibilisierungsfarbstoff Rhodamin B (aus einer früheren Arbeit) dar. Während das reine Jodsilber sowohl im ursprünglichen, wie auch im diffus vorbelichteten Zustande bekanntlich ausschließlich blauempfindlich und auch einer optischen Sensibilisierung unter normalen Verhältnissen ganz unzugänglich ist, ergibt sich nach der Anfärbung des vorbelichteten Jodsilbers die aus den Farbfeldern der Eder-Hecht-Skala ersichtliche hohe Empfindlichkeit auch für die weniger brechbaren Strahlen im Stadium der Bildumkehrung. Eine „Desensibilisierung" zeigt sich nur in den Feldern der negativen

[13]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **37**, 919 (1939).
[14]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 129 (1939).
[15]) Lüppo-Cramer, Kinotechnik **11**, 119 (1929).
[16]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **78**, 99 (1937).
[17]) Lüppo-Cramer, Grundl. d. photogr. Negativverf. [Eder's Hdb. **2**, 1] (Halle 1927), 529.

Schwärzung, die auch hier als Ausbleichbild erscheinen.

Auch auf den mit Zinnchlorür auf chemischem Wege mit Keimen versehenen Platten ergab das Rhodamin eine ähnlich weitgehende Farbenempfindlichkeit des Ausbleichbildes, wie sie in Fig. 2 zum Ausdruck kommt. Auch Phenosafranin wirkte auf diese Platten ganz wie nach einer Vorbelichtung. Die Kontraste des gesamten Bildes wurden aber nicht groß genug, um eine gute autotypische Reproduktion zu ermöglichen. Ich zog es daher vor, in den beigegebenen beiden Abbildungen die Originale aus meinen früheren Versuchen, bei denen eine Vorbelichtung in der Hauptsache dieselben Resultate ergab, als bloße Modelle beizufügen.

Zusammenfassung.

Auf Jodsilbergelatine-Platten läßt sich eine in ihrer Wirkung der einer Vorbelichtung gleiche Silberkeimbildung durch eine sehr stark verdünnte, hydrolysierte Zinnchlorürlösung erreichen. Wie nach einer schwachen diffusen Vorbelichtung des reinen Jodsilbers geben solche chemisch bekeimte Schichten auch bei einer skalenmäßigen Belichtung durch schwächere Lichtintensitäten zunächst „umgekehrte" (positive) Bilder. Trotz aller äußeren Verschiedenheiten handelt es sich hier im wesentlichen um einen Vorgang, der auch bei der Solarisation des Bromsilbers stattfindet, d. h. um eine Regression des primären Prozesses, wie auch aus der Verhinderung der Umkehrung durch Jodakzeptoren hervorgeht. Auch Farbstoffen gegenüber verhalten sich die Jodsilberschichten mit chemisch in ihnen erzeugten Keimen ganz wie die vorbelichteten: es entsteht in ihnen eine hohe Farbenempfindlichkeit (des Ausbleichbildes), während reine Jodsilberschichten bekanntlich überhaupt nicht optisch sensibilisierbar sind.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Ueber die Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Kollagensubstanz.

(Zur Kenntnis der mineralischen Gerbung.)

Von E. Elöd und Th. Schachowskoy (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen am 14. November 1940)

In einer Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Kobalt-III- und Chrom-III-Komplexverbindungen auf Proteine haben E. Elöd und Th. Schachowskoy gefunden, daß Komplexe nur dann gerbende Wirkungen aufweisen, wenn sie die Fähigkeit besitzen, sich während der Gerbung oder zufolge der Gerbung zu verändern. Sie konnten zeigen, daß die Art der Veränderung solcher Komplexe sich immer in einer bestimmten Richtung vollzieht und bei der Verwendung von Kobalt-III-Komplexverbindungen zu einem kobalt-III-hydroxylhaltigen Produkt führt (1).

Die Tatsache an und für sich, daß die Komplexe beim Gerben sich verändern, schließt jedoch die Möglichkeit noch nicht aus, daß es auch solche Komplexe geben kann, welche dank ihrer strukturellen Beschaffenheit und der Stärke der von ihnen ausgehenden Kräfte von sich aus, d. h. ohne wesentliche Veränderung zu erleiden, gerben können. Nur müssen solche Komplexe hinreichend stabil sein und, falls sie sich im Laufe der Zeit doch verändern, müssen diese Veränderungen ebenfalls zu gerbenden Verbindungen führen, sonst würden sie nach und nach ihre gerbende Wirkung verlieren.

Tatsächlich haben L. Kludzynsky und W. Klemm (2) bei ihren Untersuchungen über die Kobaltgerbung gefunden, daß manche Kobalt-III-Komplexverbindungen, z. B.

$$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl,$$

Gelatine gerben können, ohne sich dabei zu verändern. Die Veränderung solcher Komplexe im Sinne der Entstehung von kobalt-III-hydroxyl-artigen Verbindungen geht verhältnismäßig langsam vor sich. Der Gerbungseffekt tritt schon vor dieser Umwandlung deutlich in Erscheinung. Die mit der Umwandlung dieses Komplexes verbundene Entstehung einer kobalthydroxylhaltigen Verbindung beeinträchtigt nach den Angaben der Verfasser die Gerbung nicht. In diesem Beispiel sind offenbar die obigen Bedingungen erfüllt, d. h. es liegt ein Komplex vor, der für sich allein die gerbende Wirkung besitzt, er verändert sich dann langsam unter Bildung von Umwandlungsprodukten, die ebenfalls gerbende Eigenschaften haben.

Aus theoretischen Gründen war es von Interesse festzustellen, ob auch beim Gerben mit Chromverbindungen ähnliche Verhältnisse aufgefunden werden könnten.

Aus der Praxis der Wollfärberei ist bekannt, daß manche Farbstoffe stabilere Wollfärbungen geben, wenn in die Wolle Chromverbindungen eingeführt werden. Diese Art der Färbung, die man zuerst als „Zweibadfärbung" ausgeführt hat, wurde im Laufe der letzten Jahre wesentlich verbessert durch die Schaffung von Palatinechtfarbstoffen (I. G. Farbenindustrie) und Neolanfarbstoffen (Ciba). Diese Farbstoffe bilden eine besondere Klasse und unterscheiden sich von den übrigen dadurch, daß sie Komplexverbindungen saurer Wollfarbstoffe mit Chrom darstellen. Über den Aufbau dieser Komplexe und über die Art ihrer Einwirkung auf die Wolle ist schon verschiedentlich gearbeitet worden. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wollen wir erst später eingehen. Ganz allgemein betrachtet könnte man erwarten, daß diese chromhaltigen Verbindungen auch bei der Einwirkung auf andere Proteine, wie z. B. auf Gelatine und Kollagen, einige von den üblichen Farbstoffen abweichende Eigenschaften aufweisen würden. Es ergab sich vor allem die Frage, ob die in den Farbstoffkomplexen eingeführten Chromatome derart „maskiert" bzw. stark komplex eingebaut sind, daß sie sich nach außen hin nicht mehr betätigen können oder ob sie noch genügende „freie Valenzen" besitzen, um auch eine selbständige, dem Chrom spezifische Wechselwirkung, z. B. die Gerbung, hervorzurufen.

Einige orientierende Versuche haben wir schon vor einigen Jahren ausgeführt und konnten dabei feststellen, daß die Palatinechtfarbstoffe auf Gelatine eine deutlich gerbende Wirkung ausüben (3). Durch diese rein qualitative Feststellung konnte die oben angeschnittene Frage dahingehend beantwortet werden, daß das komplex gebundene Chrom noch hinreichend „aktiv" ist. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, daß die Chromkomplexfarbstoffe unter Umständen als solche, d. h. unverändert von der Proteinsubstanz aufgenommen werden und somit einen Fall bei der Chromkomplexgerbung darstellen, in dem eine Analogie zu den von L. Kludzynski und W. Klemm bei einigen gerbenden Kobaltkomplexen gefundenen Verhältnissen erblickt werden kann. Aus diesem Grunde und aus anderen theoretischen Überlegungen, auf die wir im Laufe der weiteren Diskussion eingehen werden, untersuchten wir die gerbende Wirkung verschiedener Palatinechtfarbstoffe auf Kollagen.

Gerbungsversuche mit Palatinechtfarbstoffen.

Je 50 g Blöße wurden mit 100 ccm H_2O versetzt, welches 10 g NaCl und soviel HCl enthielt, daß sich ein p_H-Wert von 3,0 bis 3,3 einstellte. Daraufhin wurde jeder Probe 3 g Palatinechtfarbstoff in Portionen von je 1 g hinzugefügt, geschüttelt und mit Natriumbikarbonatlösung langsam neutralisiert. Von Zeit zu Zeit wurden Schrumpfungstemperatur und p_H-Werte der Proben gemessen. In der Tabelle I sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt.

Tabelle I.

Farbstoff	Maximal erreichte Schrumpfungstemperatur in ° C	p_H-Wert der maximalen Gerbung	
Palatinechtdunkelgrün BN	68—69	5,2—5,5	
Palatinechtgelb GRN	62—64	5,1—5,5	
Palatinechtgelb 6 GEN	71—73	5,0—5,4	
Palatinechtgelb 3 GN	über 99	6,2—6,8	Kochprobe 5 Min. zeigt eine Schrumpfung von 55—62 Proz.

Diese Versuche zeigen zwar, daß die hier verwendeten Palatinechtfarbstoffe eine gewisse gerbende Wirkung auf die Kollagensubstanz ausüben, die im Falle von Palatinechtgelb 3 GN sogar sehr deutlich in Erscheinung tritt, jedoch kann man aus vorliegenden Versuchen noch nicht entnehmen, worauf die gefundenen Unterschiede in der Gerbwirkung beruhen.

Chrom- und Gerbstoffgehalt einiger Palatinechtfarbstoffe.

Da die Palatinechtfarbstoffe einerseits aus hochmolekularen, organischen Verbindungen bestehen, die schon an und für sich eine gewisse Affinität zur Kollagensubstanz zeigen, andererseits aber auch Chrom, wenn auch komplex gebunden, enthalten, könnten für die gerberischen Eigenschaften solcher Verbindungen zwei Faktoren von Bedeutung sein:

1. die Menge der Farbstoffe selbst und ihre Affinität zur Kollagensubstanz,
2. die Bindungsart und die Anzahl der in den Farbstoffkomplex eingebauten Chromatome.

Unterzieht man solche Farbstoffe einer üb-

lichen Gerbstoffanalyse, wie sie bei der Untersuchung von vegetabilischen und synthetischen Gerbstoffen angewendet wird, so kann man aus dem ermittelten „Gerbstoffgehalt" über die Menge der von der Hautsubstanz adsorbierbaren Bestandteile der Palatinechtfarbstoffe gewisse Anhaltspunkte bekommen. Die Bestimmung des Chromgehaltes der Farbstoffe gibt einen weiteren Anhaltspunkt für ihre Charakterisierun Man kann annehmen, daß schon aus diesen beide Kennzahlen in Verbindung mit Gerbungsve suchen einige für die Theorie der Chrom gerbung brauchbare Hinweise sich ergeben. I der Tabelle II sind Chrom- und Gerbstoffgeha einiger handelsüblichen Palatinechtfarbstoffe zu sammengestellt[1]).

Tabelle II.

Farbstoff	„Gerbstoffgehalt" in Proz.	p_H-Wert der Analysenlösung	Chromgehalt in Proz.	Asche in Pro
Palatinechtviolett 5 RN	60	5,1	11,5	—
Palatinechtdunkelgrün BN	26	8,6	2,7	71
Palatinechtbordeaux BN	56	2,2	8,7	42
Palatinechtgelb 6 GEN	33	3,8	4,1	61
Palatinechtgelb 3 GN	40	3,1	7,0	55
Palatinechtgelb GRN	—	3,5	3,9	50

Wie man sieht, unterscheiden sich die untersuchten Farbstoffe sowohl hinsichtlich ihres Gerbstoffgehaltes, wie auch hinsichtlich der Mengen des darin enthaltenen Chroms. Aus diesen Befunden wird verständlich, daß von den in der Tabelle I angegebenen Farbstoffen nur Palatinechtgelb 3 GN eine stark ausgeprägte Gerbung zeigt, während die übrigen nur eine geringe Erhöhung der Schrumpfungstemperatur bewirken. Offenbar sind für die Gerbung in erster Linie die im Farbstoff enthaltenen Chrommengen maßgebend.

Einfluß der Farbstoffkonzentration auf die Gerbung.

Um zu sehen, welche Mengen eines Palatinechtfarbstoffes in der Flotte anwesend sein müssen, um einen maximalen Gerbungseffekt zu erzielen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Je 50 g Blösse wurden unter Zusatz vo NaCl (100 ccm H_2O + 10 g NaCl) mit HCl au p_H 3,3 bis 3,5 eingestellt und in Portionen vo je 1 g mit 3 bzw. 4 bzw. 6 g Palatinechtgelb 3 G versetzt, geschüttelt und nachher langsam mi einer 2 proz. Natriumbikarbonatlösung neutrali siert. In regelmäßigen Abständen wurden p_H Werte und Schrumpfungstemperaturen bzw Schrumpfungsgrad ermittelt. Die Befunde sin in der Tabelle III zusammengestellt.

Wie man sieht, können die Proben, die mi 4 g Palatinechtgelb 3 GN auf 50 g Blöße be handelt worden sind, schon als praktisch koch beständig angesprochen werden. Dabei hatt die Chromaufnahme durch die Blöße aus de Farbflotte folgende Werte: Aus der Flotte, di 3 g Farbstoff enthielt, 1,8 Proz. Cr, aus der mi 4 g Farbstoff 2,6 Proz. Cr, aus der mit 6 g

Tabelle III.

p_H	Farbstoff in g auf 100 ccm Gerbflotte und 50 g Blöße: 3		4		6	
	Schrumpfungstemperatur in °C	Schrumpfungsgrad in Proz.	Schrumpfungstemperatur in °C	Schrumpfungsgrad in Proz.	Schrumpfungstemperatur in °C	Schrumpfungsgrad in Proz.
3,0	82	—	77	—	77	—
4,0	92	—	92	—	96	—
5,0	97	—	—	65	—	30
6,0	99	—	—	13	—	12
6,7	—	63	—	12	—	2
7,0	—	61	—	—	—	2

[1]) Die Gerbstoffbestimmungen wurden nach der Filtermethode (nach Vorschlägen von F. Stather, Collegium **1930**, 480) in üblicher Weise ausgeführt. Zur Chromanalyse wurden die Farbstoffe vorsichtig verascht, durch Erhitzen mit einem Oxydationsgemisch aufgeschlossen, aufgelöst und in üblicher Weise jodometrisch titriert.

3,4 Proz. Cr[2]). Die von der Blöße aufgenommenen Chrommengen, die zu einem kochfesten Leder führen (Kochprobe 5 Minuten) sind durchaus mit der Chromaufnahme beim üblichen Gerben vergleichbar. Man kann demnach annehmen, daß der Gerbungseffekt bei Palatinechtfarbstoffen in überwiegendem Maße dem Chrom zugeschrieben werden muß und daß die Affinität des Chroms zu der Proteinsubstanz in diesem Farbstoff durch den komplexen Einbau in erster Näherung nicht wesentlich beeinträchtigt worden ist.

Um zu prüfen, ob diese Verhältnisse auch bei den anderen Palatinechtfarbstoffen vorliegen, haben wir entsprechende Versuche mit Palatinecht-Bordeaux BN, Palatinechtviolett 5 RN und Palatinechtgelb 6 GEN ausgeführt. Da die beiden ersten Farbstoffe verhältnismäßig chromreich waren (vgl. Tabelle II), konnte man erwarten, daß entsprechend den Ergebnissen in der Tabelle III je 4 g dieser Farbstoffe auf 50 g Blöße zur Erzielung eines ausreichenden Gerbungseffektes genügen würden, falls die eingebauten Chromatome nicht wesentlich stärker als im Palatinechtgelb 3 GN „maskiert" sind. Anders liegen die Verhältnisse beim Palatinechtgelb 6 GEN. Diese Verbindung enthält nur etwa 4 Proz. Cr und muß somit in einer höheren Konzentration angewendet werden, wenn man vergleichbare Gerbungseffekte und Chromaufnahmen erzielen will.

In den folgenden Versuchen wurde daher diese Verbindung in einer Menge von 9 g Farbstoff auf 50 g Blöße verwendet.

Die Vorbereitung der Blöße für die Versuche, die Neutralisation und die Kontrolle der Gerbung wurden auf gleiche Weise, wie schon beschrieben, vorgenommen. Die Befunde sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Farbstoff	p_H-Wert der maximalen Gerbung	Schrumpfungsgrad in Proz.	Chromaufnahme in Proz.
Palatinechtbordeaux BN	4,5—5,5	0—6	3,0
Palatinechtviolett 5 RN	5,9—6,5	3—6	3,7
Palatinechtgelb 6 GEN	6,0—6,5	4—7	3,0

Man kann wohl annehmen, daß auch in diesen Fällen die Bindung des Chroms an die Farbstoffe seine gerberischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinträchtigt hat. Sowohl die Gerbungseffekte wie auch die von den Blößen aufgenommenen Chrommengen stimmen ziemlich gut überein.

Temperatureinfluß auf die Gerbung und Chromaufnahme.

Alle bis jetzt ausgeführten Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen. Nun werden aber die Palatinechtfarbstoffe auf die Wolle im allgemeinen bei Kochtemperatur zur Einwirkung gebracht. Es ist durchaus möglich, daß bei dieser Art der Einwirkung die Chromfarbstoffkomplexe eine wesentliche Veränderung in der Wolle erfahren und in einer anderen Form aufgenommen werden, als dies bei Zimmertemperatur geschehen würde. Analog zu verfahren bei der Behandlung der Blöße mit Palatinechtfarbstoffen ist jedoch nicht ratsam, da diese schon eine Temperatur über 45° auf die Dauer nicht erträgt. Da es uns jedoch wünschenswert erschien, die Einwirkung dieser Verbindungen auf Blöße bei erhöhter Temperatur zu prüfen, haben wir folgende Versuche ausgeführt: 100 g Blöße wurden auf $p_H = 3{,}0$ mit HCl gepickelt (in 200 ccm Wasser mit 20 g NaCl) in Anteilen von je 2 g mit 8 g Palatinechtgelb 3 GN versetzt und langsam auf p_H 4,6 eingestellt. Die so behandelte Blöße zeigte eine Schrumpfungstemperatur von 97° und enthielt etwa 1,5 Proz. Cr. Diese Blößen wurden dann in Gegenwart der Gerblösungen in einen Thermostaten von 60° eingestellt, nach je 2 Stunden Proben entnommen, p_H-Werte, Schrumpfungstemperatur und Chromaufnahme ermittelt (vgl. Tabelle V).

Tabelle V.

Erwärmungsdauer in Stdn.	Schrumpf.-grad in Proz.	Chromaufnahme Proz. Cr	p_H
0	—*)	1,5	4,6
2	26	1,8	4,1
4	16	1,8	4,1
6	13	2,0	4,1
8	8	2,0	4,2

*) Schrumpft bei 97°.

[2]) Die Erfahrungen beim Färben der Wolle mit Palatinechtfarbstoffen haben gezeigt, daß bei geringer H^+-Ionenkonzentration die Farbstoffaufnahme ungleichmäßig erfolgt (unegale Färbung). Auch aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, daß bei den von uns eingehaltenen Anfangs-p_H-Werten der Chromgehalt der Blößen innerhalb der gleichen Proben merkliche Schwankungen aufweist.

Wie die Tabelle zeigt, wirkt die Erhöhung der Temperatur auf die Gerbung günstig ein. Dabei wird schon bei einem p_H-Wert von 4,2 und einem Chromgehalt von etwa 2 Proz. Cr ein Gerbungseffekt erzielt, wie er beim Gerben mit dem gleichen Farbstoff bei Zimmertemperatur erst bei p_H = etwa 6,7 und einem Chromgehalt von 2,6 Proz. eintritt.

Interessant ist außerdem, daß die Chromaufnahme mit zunehmender Erwärmungsdauer nicht wesentlich vergrößert wird.

Es sei noch bemerkt, daß der p_H-Einfluß auf die Chromaufnahme der Blöße aus diesen Farblösungen nicht unwesentlich ist. Während der Cr-Gehalt bei $p_H = 1{,}5$ unter 1 Proz. liegt, steigt derselbe bei $p_H = 2{,}5$ auf etwa 1 Proz.; bei $p_H = 4{,}6$ auf 1,5 und beträgt bei $p_H = 6{,}5$—6,7 etwa 2,7 Proz. Cr[3]).

Die von uns zur Gerbung verwendeten Palatinechtfarbstoffe waren in der Mehrzahl handelsübliche Produkte und enthielten daher in erheblichen Mengen „Nichtgerbstoffe". Ein großer Teil dieser Farbstoffe erwies sich als alkohol- bzw. methanollöslich und konnte auf diese einfache Weise von einem großen Teil der „Verunreinigungen" befreit werden. Während manche Palatinechtprodukte (z. B. Palatinechtbordeaux BN) sich ziemlich gleichmäßig mit Methanol extrahieren lassen, verhalten sich andere so, als ob sie nicht ganz einheitlich wären. So scheint z. B. Palatinechtelb 3 GN aus verschiedenen Farbstoff-Chromkomplexen zu bestehen, die in Methanol verschiedene Löslichkeiten zeigen und sich auch im Chromgehalt unterscheiden. Man hat den Eindruck, daß die chromreicheren Komplexe in Methanol schwerer löslich sind als die chromärmeren. Die vorläufigen Gerbungsversuche mit so gereinigten und fraktionierten Chromfarbstoffkomplexen haben jedoch keine prinzipiellen Abweichungen von dem Verhalten der ungereinigten Produkte gezeigt[4]).

[3]) Vgl. hierzu die Befunde von W. Ender und A. Müller über den Einfluß der p_H-Werte auf die Aufnahme der Palatinechtfarbstoffe durch Wolle in Pufferlösungen (Melliands Textilber. **19**, 3, 1938) und die Versuche von E. Elöd und H. Reutter (Melliands Textilber. **1939**, 57), bei welchem der p_H-Einfluß auf die Aufnahme von Palatinechtfarbstoffen durch Wolle unter Vermeidung von Pufferungen ermittelt wurde.

[4]) Die in den handelsüblichen Produkten enthaltenen Beimengungen an „Nichtgerbstoffen" scheinen für die Gerbung günstig zu sein, indem sie die Pickelwirkung verstärken.

Über die Stabilität von Palatinechtfarbstoffen.

Nachdem es sich ergeben hat, daß die Palatinechtfarbstoffe die Blöße kochfest gerben können, war es von Interesse, einige Anhaltspunkte über die Stabilität dieser Verbindungen zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden folgende Versuche ausgeführt: Von Palatinechtblau GGN wurde einmal die nichtchromierte Farbstoffkomponente und dann die gleiche, aber chromierte Farbsäure in Wasser beim natürlichen p_H-Wert gelöst und die zeitliche Änderung der Lichtabsorption beider Lösungen mit dem Stufenphotometer verfolgt[5]). (Der p_H-Wert der nicht chromierten Farbsäure betrug 4,3, der chromierten 4,8.) Fig. 1 und 2 geben das Verhalten dieser wässerigen Lösungen der Farbstoffe wieder. Man sieht, daß Chromierblau GGN (d. h. die unchromierte Farbsäure) in der Lösung ziemlich unbeständig ist und schon nach 5 Tagen (allerdings ohne Lichtausschluß) eine wesentliche Verringerung der Extinktion aufweist. Im Gegensatz hierzu erwies sich Palatinechtblau GGN (d. h. Chromierblau GGN mit komplex gebundenem Chrom) bei diesen p_H-Werten als beständig. Es liegt hier demnach ein Fall vor, bei dem durch die Wechselwirkung von Chrom mit der Farbsäure die letztere eine wesentliche Stabilisierung erfährt. Ob sich diese Stabilisierung in der Verminderung der photochemischen Zersetzung des Farbstoffes zeigt oder sich auf andere Zersetzungsreaktionen bezieht, muß noch untersucht werden.

Weiterhin wurde das Verhalten der beiden Farbstofflösungen bei verschiedenen p_H-Werten untersucht und festgestellt, daß die chromfreie Farbsäure bei p_H-Werten über 7 sich besonders schnell verändert, während der chromierte Farbstoff bei entsprechenden p_H-Werten wesentlich stabiler ist. So vermindert sich die Extinktion der Lösung von Chromierblau bei einem p_H-Wert von etwa 8 schon innerhalb 18 Stunden von 0,70 auf 0,35 (beim Filter 57), während bei der Lösung des chromhaltigen Palatinechtblau GGN auch bei p_H-Werten über 11 die anfangs gemessene Extinktion erst nach mehreren Tagen eine entsprechende Verringerung erleidet (beim Filter 57: frische Lösung $\varepsilon = 0{,}70$, nach 8 Tagen $\varepsilon = 0{,}53$, nach 24 Tagen $\varepsilon = 0{,}28$).

Nach diesen Versuchen kann man wohl annehmen, daß die Palatinechtfarbstoffe durch das Chrom eine Stabilisierung erfahren, die

[5]) An dieser Stelle möchten wir der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft für die Überlassung der reinen Farbsäuren unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

entstandenen Komplexe sind ziemlich beständig und in weiten Bereichen p_H-unempfindlich.

Um zu prüfen, wie sich diese Farbstoff-Chromkomplexe in Gelatine (und hiermit auch im Kollagen) verhalten, wurden weitere optische Messungen an den Systemen Palatinechtbordeaux BN und Gelatine bzw. Palatinechtbordeaux BN + Wasser unter den für die Gerbung mit diesen Verbindungen günstigen Bedingungen ausgeführt. Fig. 3 zeigt die Lichtabsorptionskurve dieses Farbstoffs in H_2O, die sofort nach der Herstellung der Lösung und dann nach 14 Tagen gemessen wurde. Der p_H-Wert der Lösung betrug 5,0. Man sieht, daß auch diese Verbindung eine erhebliche Stabilität aufweist (auch nach etwa 21 Tagen wurde keine wesentliche Veränderung der Extinktion beobachtet). Zwar lassen die Messungen der Lichtabsorption bei verschiedenen p_H-Werten auf irgendwelche Umlagerungen schließen, jedoch scheinen diese nicht im Sinne einer Zersetzung des Farbstoffes, wie es z. B. bei Chromierblau GGN beobachtet wurde, vor sich zu gehen.

Die Einwirkung von Palatinechtbordeaux BN auf Gelatine bei $p_H = 5$ und Zimmertemperatur ergab keinerlei Anhaltspunkte, die auf eine tiefgreifende Veränderung des Chromfarbstoffkomplexes hinweisen würden. Man könnte daraus schließen, daß die Farbstoffaufnahme durch Blöße bei Zimmertemperatur wenigstens in der ersten Phase der Gerbung (zeitlich betrachtet) ebenfalls ohne irgendwelche wesentliche Zersetzung des Komplexes vor sich geht.

Nun haben die Gerbungsversuche mit Blöße gezeigt (vgl. Tabelle V), daß beim Erwärmen schon auf 60° die Reaktion zwischen den Chromfarbstoffkomplexen und der Kollagensubstanz

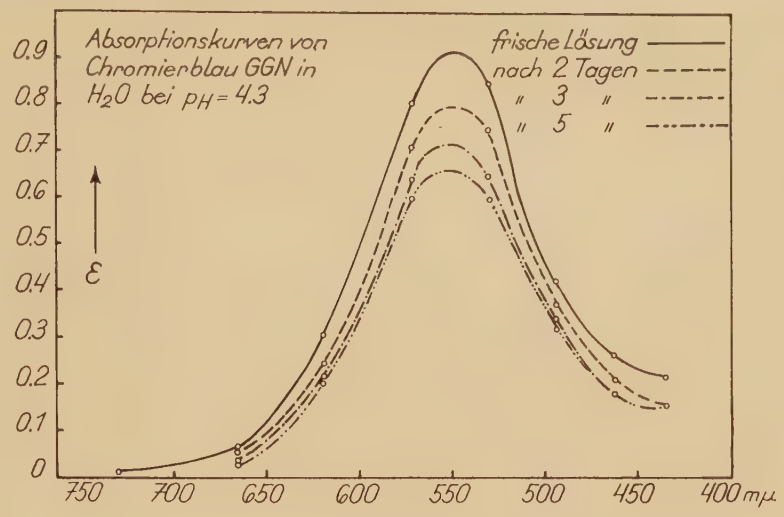


Fig. 1

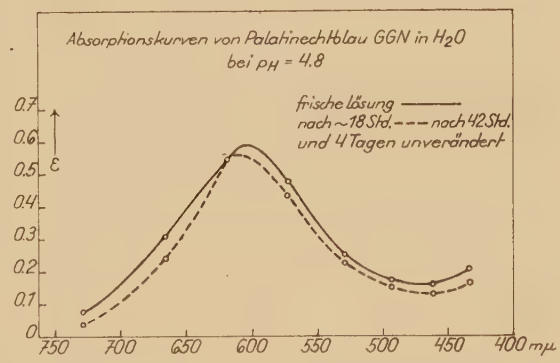


Fig. 2

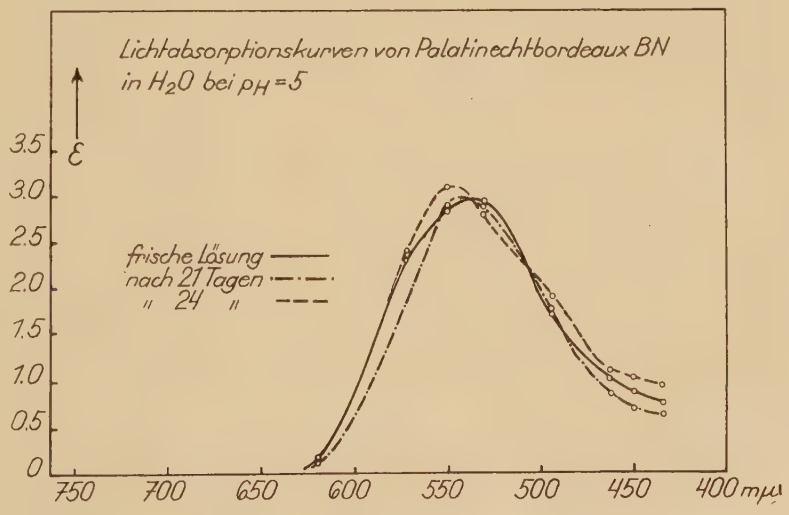


Fig. 3

wesentlich begünstigt wird. Man könnte demnach erwarten, daß die Reaktion zwischen Palatinechtbordeaux BN und Gelatine bei erhöhter Temperatur zu wesentlich größeren Veränderungen der optischen Eigenschaften des Farbstoffes führen würde. Zur Klärung dieser Frage wurden folgende Versuche ausgeführt.

0,2 g Palatinechtbordeaux BN wurden in 500 ccm Wasser gelöst. 8 ccm einer solchen Lösung wurden mit einer 3 proz. Gelatinelösung auf 100 ccm aufgefüllt. Der p_H-Wert der resultierenden Lösung betrug 4,9—5,1. Als Vergleich wurde eine Palatinechtbordeaux-BN-Lösung in H_2O vom gleichen p_H-Wert und gleicher Konzentration hergestellt. Weiterhin eine gleichkonzentrierte und p_H-gleiche Gelatinelösung ohne Farbstoffzusatz. Letztere Lösung wurde als Kompensationslösung für die Messungen der Lichtabsorption der Farbstoff-Gelatinemischungen verwendet.

Nach der Ermittlung der Lichtabsorption der beiden farbstoffhaltigen Systeme wurden sie in geschlossenen Gefäßen in einem Thermostaten bei 60° sieben Tage lang aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Systeme wieder auf ihre Lichtabsorption untersucht (Fig. 4 und 5).

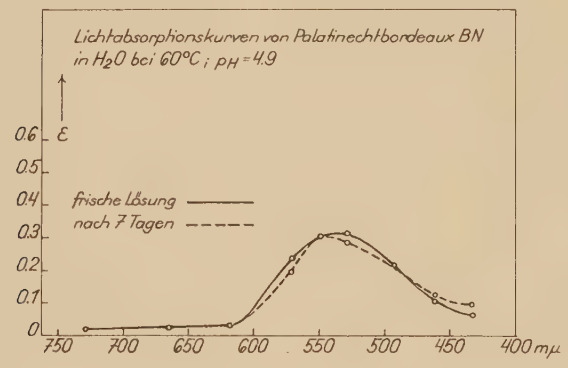


Fig. 4

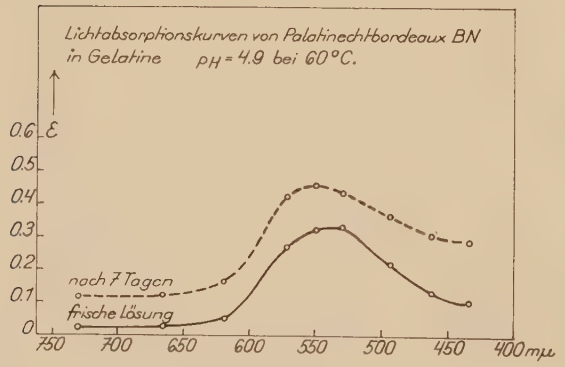


Fig. 5

Man sieht aus diesen Lichtabsorptionskurven, daß, während in wässeriger Lösung unter diesen Bedingungen nur eine unwesentliche Veränderung der Lichtabsorption der Farbstofflösung zu verzeichnen ist, dies in Gegenwart von Gelatine nicht der Fall zu sein scheint. Die Lichtabsorptionskurve der gelatinehaltigen Farbstofflösung zeigt eine Veränderung, die außerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit liegt, auch dann, wenn man berücksichtigt, daß längeres Erhitzen von Gelatinelösungen auf 60° trotz der Verwendung einer gleichbehandelten farbstofflosen Gelatinevergleichslösung bei Messungen der Lichtabsorption erhebliche Fehlerquellen und Ungenauigkeiten mit sich bringt. Analoge Versuche mit Palatinechtviolett 5 RN führten zu ähnlichen Ergebnissen. Wir schließen aus diesen, daß bei der erhöhten Temperatur bei der Wechselwirkung zwischen den Proteinen und den Chromfarbstoffkomplexen eine merkliche Veränderung der letzteren vor sich geht. Jedoch wissen wir noch nicht, welcher Art die beobachteten Veränderungen sind, da die starke Eigenabsorption der Farbstoffkomponente die Deutung der Ergebnisse erschwert. Man kann vorerst annehmen, daß diese Chromfarbstoffkomplexe sich ähnlich verhalten, wie dies von Kludzynski und Klemm (4) bei

$$[Co(NH_3)_3H_2O\,Cl_2]Cl$$

gefunden wurde. Wahrscheinlich gerben die Palatinechtfarbstoffe bei Zimmertemperatur, ohne sich dabei wesentlich zu zersetzen. Wenigstens scheint die Zersetzung, wenn sie stattfindet, sehr langsam vor sich zu gehen. Mit steigender Temperatur wird offenbar die Gerbungsreaktion durch das aus dem Farbstoffkomplex auf irgendwelche Weise mehr oder weniger stark befreite Chrom unterstützt. Wir haben dann wahrscheinlich eine Chromgerbung vor uns, bei welcher Chrom einerseits im Farbstoffkomplex und andererseits als mehr oder weniger basische Chromverbindung, wie es auch beim üblichen Gerben der Fall ist, vorliegt.

Diese Vermutung, die aus den geschilderten Versuchen noch nicht eindeutig hervorgeht, gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man das Verhalten der mit Palatinechtfarbstoffen kochecht gegerbten Blößen beim Auswaschen mit Wasser betrachtet. Es hat sich gezeigt, daß solche mit Palatinechtfarbstoffen behandelte Blößen wohl kochecht (im Sinne der Schrumpfung), jedoch durchaus nicht farbecht sind. Beim Einlegen in Wasser fangen sie an auszubluten; auch wenn man das Auswaschen auf mehrere Monate erstreckt, bei täglichem Wasserwechsel, so hört das Ausbluten nicht auf.

Wir haben versucht, z. B. mit Palatinechtbordeaux BN gegerbte Blößen unmittelbar nach dem Gerben auszuwaschen, indem wir zu 3,6 g Leder (auf Trockengewicht bezogen) täglich 100 ccm H_2O einen Monat lang zufügten und die Waschflüssigkeit sammelten. Es hat sich gezeigt, daß in einem Monat das Leder etwa 10—12 Proz. seines Gewichtes als auswaschbaren Bestandteil verlor. Dabei war das Verhältnis Chrom : Trockensubstanz in der Auswaschflüssigkeit wesentlich geringer als im ursprünglichen Farbstoff. Man kann daraus schließen, daß der gerbende Chromfarbstoffkomplex sich im Laufe der Zeit tatsächlich zersetzt und die Farbstoffkomponente bevorzugt abgibt, wodurch ein dauerndes „Ausbluten" der mit solchen Farbstoffen gegerbten Blößen bedingt wird.

Zu entsprechenden Ergebnissen kommt man auch, wenn man Blößen, die mit Palatinechtgelb 3 G N behandelt waren, dem gleichen Versuch unterwirft. Durch die Erhöhung der Gerbungstemperatur konnte das Ausbluten der Farbstoffe ebenfalls nicht verhindert werden, auch dann nicht, wenn man die gegerbten Stücke vor dem Auswaschen einer 5 Minuten langen Behandlung mit kochendem Wasser unterwirft und dann an der Luft trocken werden läßt. Durch das Auswaschen der Blößen tritt zuweilen eine merkliche Erniedrigung der p_H-Werte der Proben auf. Dabei verlieren sie gleichzeitig die Kochbeständigkeit. Doch kann diese durch Neutralisation wiederhergestellt werden. Allerdings tritt sie dann im allgemeinen bei niedrigeren p_H-Werten in Erscheinung[6]). Diese Tatsache spricht ebenfalls dafür, daß die Gerbung mit dem Farbstoffkomplex sich langsam in eine normale Chromgerbung umwandelt.

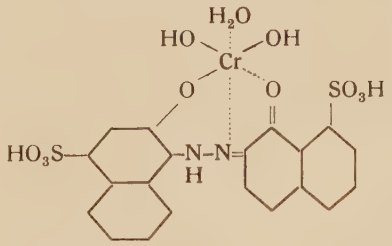
Bemerkenswert ist noch, daß die Gerbung mit Palatinechtfarbstoffen bei Zimmertemperatur viel säureempfindlicher zu sein scheint als die normale Chromgerbung. Da die bis zu einem p_H-Wert von etwa 5,5—6,5 neutralisierten Proben erhebliche Auswaschverluste zeigten, haben wir vermutet, daß die Ursache für die Auswaschverluste in der Hauptsache durch zwei Faktoren bedingt ist, erstens durch eine langsame Zersetzung der Chromfarbstoffkomplexe und zweitens kann das nun als normaler saurer Farbstoff zu betrachtende Spaltprodukt in der Kollagensubstanz als solches nicht mehr verankert werden, da die für die Bindung sauerer Farbstoffe erforderlichen NH_3^+-Gruppen bei diesen p_H-Werten (5—6,5) nur in einer verschwindend kleinen Anzahl vorhanden sein dürften.

Wir haben daher angenommen, daß, wenn wir das Auswaschen der Proben bei einem p_H-Wert der maximalen Säurebindungsfähigkeit des Kollagens ausführen (also etwa bei einem p_H-Wert zwischen 1,3 und 1,5), dann die Auswaschverluste u. U. wesentlich geringer werden; in diesem Fall können die eventuell sich bildenden normalen sauren Farbstoffe nunmehr von den in großer Anzahl vorhandenen NH_3^+-Gruppen fixiert werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch unter diesen Bedingungen das Ausbluten der Farbstoffe aus den Blössen nicht verhindert werden konnte. Dazu trat noch eine Art Entgerbung der Proben in Erscheinung, indem sie weitgehend einen blößenartigen Charakter angenommen haben. Bei der darauffolgenden Neutralisation der Proben auf $p_H = 6{,}8$ waren sie nicht mehr kochecht, sondern schrumpften schon bei 78° und zeigten einen Chromgehalt von etwa 1,2—1,3 Proz. Cr, während das nicht ausgewaschene Produkt etwa 2 Proz. Cr enthielt. Das Verhältnis zwischen Cr und Trockensubstanz in der Auswaschflüssigkeit war hier höher als bei den Auswaschversuchen, die bei p_H-Werten zwischen 5 und 6 ausgeführt wurden[7]).

* * *

Für theoretische Betrachtungen geben die Gerbungsversuche mit Palatinechtfarbstoffen einige Anhaltspunkte, auf die wir im folgenden eingehen wollen.

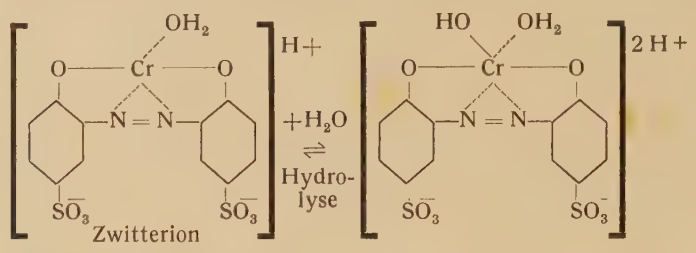
Nach den Angaben von K. Holsach (5) wird den Palatinechtfarbstoffen folgende Bindungsart mit Chrom zugeschrieben (Palatinechtblau GGN).



Für Palatinechtbordeaux BN geben W. Ender und A. Müller folgende schematische Darstellung an (6).

[6]) Die p_H-Werte bei der Kochbeständigkeit scheinen auch von der Dauer des Auswaschens und von dem Alter der Proben abhängig zu sein. Genauere Untersuchungen der Verhältnisse stehen noch aus.

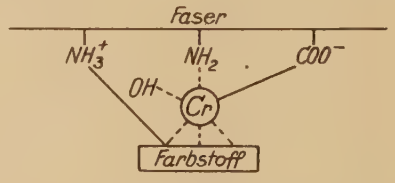
[7]) Genauere Versuche sollen noch durchgeführt werden.



Bemerkenswert ist dabei, daß die Sulfogruppen des Farbstoffes nach diesem Schema mit Chrom nicht reagieren und daß an Chrom außerdem zwei bzw. eine OH-Gruppe gebunden sind. Die ganze Verankerung des Chromatoms in solchen Farbstoffkomplexen wäre demnach ohne Betätigung von Sulfogruppen der Farbsäure zu denken. Das färberische Verhalten dieser Farbstoffe der Wolle gegenüber zeigt jedoch gewisse Eigentümlichkeiten, die aus den oben angeführten Formelbildern nicht ohne weiteres verständlich sein dürften.

So hat Anacker (7) gefunden, daß Palatinechtblau GGN, wenn es nicht chromiert ist, sich wie ein normaler saurer Farbstoff verhält, was sich dahin auswirkt, daß Färbungen in sauren Bädern von $p_H = 2{,}5$ und darunter beständiger sind als bei höheren p_H-Werten. Wird jedoch dieselbe Farbsäure „chromiert", so liegen die Verhältnisse umgekehrt, d. h. in sauren Bädern ist die Bindung dieses Farbstoffes an Wolle wesentlich schwächer als in weniger sauren. Dieses Verhalten der Palatinechtfarbstoffe in der diskutierten Beziehung ist bemerkenswert. Man kann wohl verstehen, daß die Einführung von Chrom in den Komplex den Farbstoffen die Möglichkeit bietet, im Gegensatz zu den chromfreien Farbstoffen auch in neutralen Bädern von der Wolle gebunden zu werden, da eine zusätzliche Bindungsfähigkeit durch die gerbenden Eigenschaften des eingebauten Chromatoms in Erscheinung treten kann; es ist jedoch nicht ohne weiteres verständlich, warum dann bei diesen Farbstoffen die Eigenschaften der Säurekomponenten so stark zurückgedrängt werden, wenn das eingebaute Chromatom mit der Sulfogruppe gar nicht reagieren soll. Ob die Annahme, daß durch die Einführung einer Chromgruppe eine Art Zwitterion entsteht und ein solcher Komplex sich wie ein saures Salz einer stärkeren Säure und einer schwachen Base verhält [wie z. B. W. Ender und A. Müller (8) aus den Titrationskurven von Palatinechtbordeaux geschlossen haben], ein solches Verhalten der Palatinechtfarbstoffe erklären kann, muß noch untersucht werden.

Eines steht jedoch fest, nämlich, daß beim Färben mit Palatinechtfarbstoffen die durch Anwesenheit der Chromatome bedingte Gerbungsreaktion zwischen den Proteinen und dem Farbstoffkomplex nicht außer acht gelassen werden darf. Diese Vermutung wurde schon wiederholt von E. Valkó (9) und W. Ender und A. Müller (10) angedeutet und konnte von uns, wenigstens im Fall des Kollagens, bewiesen werden. Nur bei der schematischen Deutung dieser Vorgänge ist eine gewisse Vorsicht geboten. So gibt z. B. E. Valkó (9) in der erwähnten Arbeit folgendes Reaktionsschema der Palatinechtfärbung wieder:



Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Abstände zwischen den fraglichen COO'- und NH_2-Gruppen bei ein und derselben Peptidkette beim Kollagen, die mit Chrom nach dem obigen Schema reagieren soll, etwa 12 Aminosäurereste, d. h. 35 Å betragen. Die nächste NH_3^+-Gruppe, wenn sie ebenfalls der gleichen Hauptvalenzkette angehören soll, ist von der vorhergehenden wieder um 35 Å entfernt. Es ergibt sich daraus, daß der angelagerte Farbstoffchromkomplex, wenn er etwa nach der obigen Darstellung mit ein und derselben Peptidkette der Kollagensubstanz reagieren soll, eine Wirkungsphäre von ungefähr 70 Å besitzen müßte. Eine Annahme, die weder aus der Strukturformel der Palatinechtfarbstoffe noch aus Diffusionsmessungen ohne weiteres berechtigt sein dürfte[8]). Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Wechselwirkung derart stattfindet, daß ein solches Farbstoffmolekül gleichzeitig mit mehreren Hauptvalenzketten der Proteine reagiert. Dabei bleibt die Frage noch offen, ob bei einer Wechselwirkung mit

[8]) Der Teilchenradius von Palatinechtbordeaux BN beträgt etwa 5,64—5,93 Å.

mehreren Peptidketten besonders im amorphen Teil der Proteine (der sowohl bei Kollagen wie bei Wolle überwiegt) für eine solche Absättigung der Valenzen schon rein sterisch betrachtet in allen Fällen die Möglichkeit gegeben ist[9]). Auch wird die Reaktion zwischen SO_3H^-- und NH_3^+-Gruppen bei höheren p_H-Werten (zwischen 6 und 7) wesentlich zurückgedrängt, da die letzteren in diesen p_H-Bereichen weitgehend entladen sein dürften. Außerdem zeigen die Versuche von Anacker (11), daß die Palatinechtfarbstoffe auch bei niederen p_H-Werten keine den sauren Farbstoffen entsprechende Affinität zu NH_3^+-Gruppen aufweisen. Unsere Befunde an Kollagen stehen mit den genannten Ergebnissen ebenfalls in Einklang. Demgegenüber sprechen die von W. Ender und A. Müller ausgeführten Versuche über die Veränderung der Säurebindungsfähigkeit der Wolle nach der Behandlung mit Palatinechtfarbstoffen für die Reaktion im Sinne einer rein sauren Färbung, so daß man annehmen müßte, daß die Reaktionsfähigkeit der SO_3H-Gruppen durch Chromierung wohl abgeschwächt, jedoch nicht aufgehoben wird. Es ist möglich, daß die für Palatinechtfarbstoffe aufgestellten Strukturformeln etwas abgeändert werden müssen, um diesen Erscheinungen Rechnung tragen zu können.

* * *

Bei den theoretischen Betrachtungen der Chromgerbung ist oft die Frage diskutiert worden, ob für das Zustandekommen der Gerbung das Mehrkernigwerden der gerbenden Metallverbindungen prinzipiell erforderlich ist. E. Stiasny (13) hat diese Frage bei der Chromgerbung bejaht. Auch A. Küntzel hat in seiner letzten Arbeit (14) die Verolung bzw. die Aggregation von gerbenden Metallverbindungen als eine unbedingte Notwendigkeit für das Zustandekommen des Gerbungseffektes angesehen. Er versucht, das Ausbleiben der Gerbfähigkeit bei Cu-(2)-Salzen auf die Unfähigkeit dieser bei der komplexartigen Reaktion mit NH_2- und COOH-Gruppen des Kollagens noch gleichzeitig zu aggregieren, d. h. im Laufe der Gerbung mehrkernig zu werden, zurückzuführen. Es soll hier durchaus nicht bestritten werden, daß die Chromverbindungen während der Gerbung aggregieren können und bei der normalen Führung der Reaktion auch tatsächlich aggregieren. Auch soll nicht bestritten werden, daß diese Erscheinung für einige charakteristische Eigenarten der Chromgerbung maßgebend ist. Es scheint jedoch angebracht zu sein, die Frage noch einmal zu prüfen, ob die Mehrkernigkeit eine prinzipielle Notwendigkeit für das Zustandekommen der Gerbung mit mineralischen Gerbstoffen darstellt; d. h. zu untersuchen, ob das Fehlen der Aggregationsfähigkeit bei einer Metallverbindung mit dem Ausbleiben des Gerbungseffektes gleichbedeutend ist.

Kludzynski und Klemm (15) haben diese Frage beim Gerben mit Kobalt(3)komplexverbindungen eingehend geprüft und gefunden, daß einkernige, nicht verolte Kobaltkomplexe gerben können, während entsprechend aufgebaute zweikernige sich als nicht gerbend erwiesen haben. Aus ihren Untersuchungen über die Kobaltgerbung kommen die Verf. zu dem Schluß, daß ein aggregierter, verolter Zustand des Gerbstoffes zum mindesten für die Kobaltgerbung nicht erforderlich ist.

Die Versuche mit Palatinechtfarbstoffen können u. E. zu der Beantwortung dieser Frage ebenfalls herangezogen werden. E. Valkó (16) hat gezeigt, daß die Aggregation von Palatinechtblau GGN, Palatinechtviolett 5 RN und Palatinechtbordeaux (also von Farbstoffen, welche auch bei unseren Versuchen Verwendung fanden) durch Änderung der p_H-Werte nicht beeinflußt wird. So zeigt z. B. Palatinechtbordeaux in Lösungen bei 25° sowohl bei $p_H = 1{,}8$ wie auch bei $p_H = 5{,}6$ praktisch keine Veränderung derAggregatgröße. Das Molekulargewicht des Farbstoffteilchens berechnet sich (z. B. Palatinechtblau GGN) zu 737, die mittlere Zahl der Farbionen je Molekül zu 1,3 (nach Valkó betragen die Molekulargewichte von Palatinechtviolett 5 RN 674 bei einem Teilchenradius von 5,61 Å; Palatinechtbordeaux BN hat bei $p_H = 5{,}6$ ein Mol.-Gew. von 794, bei einem Teilchenradius von 5,93 Å). Valkó betont, daß die Aggregationsfreudigkeit der Palatinechtfarbstoffe sich prinzipiell von der der normalen sauren Farbstoffe nicht unterscheidet, sie beruht also nicht auf der Anwesenheit der Chromatome im Komplex. Halten wir daran fest, daß die Palatinechtkomplexe schwach aggregiert sind[10]) und ihre Teilchengröße mit zunehmendem p_H-Wert praktisch nicht verändern, so muß angenommen werden, daß die Tatsache, daß bei

[9]) Bei Wolle sind solche Reaktionen eher möglich. Man hat gewisse Anhaltspunkte, die zu der Annahme berechtigen, daß die Peptidketten der Wolle wesentlich reicher an Seitenketten sind als die des Kollagens.

[10]) Auf jeden Fall kann der Aggregationsmechanismus bei diesen Farbstoffen, der vorwiegend auf einer Art Schwarmbildung beruht, und zu verhältnismäßig lose gekoppelten Gebilden führt, nicht ohne weiteres mit dem Mehrkernigwerden der basischen Chromverbindungen verglichen werden.

der Gerbung der Blöße mit Palatinechtfarbstoffen die Schrumpfungstemperatur mit steigendem p_H-Wert bis zur Kochbeständigkeit zunimmt, nicht auf eine Teilchengrößenveränderung der Palatinechtfarbstoffe zurückgeführt werden darf. Da man aber andererseits aus den Versuchen annehmen kann, daß die Palatinechtfarbstoffe durch die Gerbungsreaktion wenigstens dann, wenn die Gerbung bei Zimmertemperatur ausgeführt wird, nicht in ihre Komponenten zerfallen, so kann weiterhin angenommen werden, daß auch in diesem Fall der Wechselwirkung der Gerbungseffekt nicht von Verolungserscheinungen begleitet wird. Es gibt also auch in der Reihe der Chromverbindungen solche „Gerbstoffe", die als mehr oder weniger einkernige Komplexe den Effekt der Kochbeständigkeit bewirken können. Auf einen Umstand muß jedoch ausdrücklich hingewiesen werden. Die Gerbung mit Palatinechtkomplexen ist im Vergleich mit der normalen Chromgerbung merklich säureempfindlicher. Man könnte vielleicht daraus schließen, daß für das Auftreten des Gerbungseffektes eine ausgesprochene Mehrkernigkeit der Chromverbindungen an und für sich zwar nicht erforderlich ist, für die Widerstandsfähigkeit des Chromleders gegenüber verschiedenen Einflüssen (z. B. Säuren gegenüber) jedoch nicht ohne Bedeutung zu sein scheint.

Weitere Versuche sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Palatinechtfarbstoffe besitzen eine ausgesprochene gerbende Wirkung auf Kollagensubstanz.

2. Alle untersuchten Palatinechtfarbstoffe gerben ziemlich gleichartig. Die Gerbung ist in der Hauptsache von den in den Farbstoffen vorhandenen Chrommengen abhängig, weniger dagegen von der Art des Farbstoffes selbst.

3. Die mit Palatinechtfarbstoffen behandelten Blößen können kochfest gegerbt werden, die Chromaufnahme liegt zwischen 2 und 3,5 Proz. Cr, der p_H-Wert der optimalen Gerbung zwischen 4,5 und 7.

4. Temperaturerhöhung begünstigt die Gerbung. Mit steigendem p_H-Wert wird die Chromaufnahme der Blösse erhöht.

5. Aus den Messungen der Lichtabsorption konnte gezeigt werden, daß durch die Anwesenheit von Chrom im Komplex die Stabilität der Farbstoffe in Lösungen erhöht wird.

6. Beim Einwirken von Palatinechtbordeaux BN auf Gelatine bei Zimmertemperatur konnte keine wesentliche Änderung der Lichtabsorption des Farbstoffes beobachtet werden, während bei 60° eine merkliche Erhöhung und Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums zu verzeichnen ist.

7. Es wird angenommen, daß beim Gerben von Kollagen bei Zimmertemperatur die Palatinechtkomplexe zuerst als solche gerben und sich erst nach längerer Zeit bzw. bei höheren Temperaturen verändern. Dabei geht die Gerbung vermutlich aus einer Art Komplexgerbung sukzessive in eine normale Chromgerbung über.

8. Es wurde festgestellt, daß die mit Palatinechtfarbstoffen behandelten Blößen beim Einlegen in Wasser „ausbluten". Dabei ist in der Auswaschflüssigkeit das Verhältnis von Cr zur Trockensubstanz geringer als im Ausgangsprodukt. Es wird daraus geschlossen, daß beim Auswaschen der Cr-Farbstoffkomplex langsam in seine Komponenten zerlegt wird, wodurch die Farbstoffkomponente bevorzugt ausgewaschen wird.

9. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Gerbung mit Palatinechtfarbstoffen merklich säureempfindlicher ist als die normale Chromgerbung.

10. Die Strukturformeln der Palatinechtfarbstoffe und ihr Verhalten auf der Faser wurden diskutiert und auf einige Eigentümlichkeiten dieser Verbindungen hingewiesen.

11. Da die Aggregation der Palatinechtfarbstoffe, wie E. Valkó gezeigt hat, p_H-unabhängig ist, kann die Zunahme des Gerbungseffektes mit steigendem p_H-Wert nicht auf die Aggregation der Farbstoffkomplexe zurückgeführt werden.

12. Es wird die Ansicht vertreten, daß für das Zustandekommen des Gerbungseffektes an und für sich eine Aggregation der mineralischen Gerbstoffe zwar nicht erforderlich ist (was auch Kludzynski und Klemm beim Kobalt zeigen konnten), für die Widerstandsfähigkeit des Chromleders verschiedenen Einflüssen gegenüber jedoch eine zusätzliche Teilchenvergrößerung des Gerbstoffes von Bedeutung sein kann.

Schrifttum.

1. Vgl. hierzu E. Elöd, Th. Schachowskoy, Collegium **1933**, 701; Kolloid-Beih. **51**, 1 (1939).
2. L. Kludzynski und W. Klemm, Kolloid-Z. **87**, 119 (1939).
3. Vgl. hierzu E. Valkó, Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, Nr. 21, 21, Anm.
4. L. Kludzynski und W. Klemm, loc. cit. 2.

5. K. Holzach, Vortrag gehalten anläßlich des 90. Kongresses der IVCC und des 2. Kongresses der Föderation Textilchem. und Koloristenvereine am 28. 5. 1936 in Stuttgart.
6. W. Ender und A. Müller, Melliands Textilber. **19**, 65 (1938).
7. Anacker, Melliands Textilber. **17**, 332 (1936).
8. W. Ender und A. Müller, loc. cit. 6.
9. E. Valkó, loc. cit. 3.
10. W. Ender und A. Müller, loc. cit. S. 66—67.
11. Anacker, loc. cit.
12. W. Ender und A. Müller, loc. cit.
13. E. Stiasny, Gerbereichemie (Chromgerbung) (Dresden und Leipzig 1933).
14. A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 152 (1940).
15. L. Kludzynski und W. Klemm, Kolloid-Z. **87**, 123 (1939).
16. E. Valkó, loc. cit. 3, S. 18—20.

Weitere Beiträge zur Kenntnis des Kongorubin.

Von R. Haller (Riehen bei Basel). (Eingegangen am 7. Dezember 1940)

Im Jahre 1919 hat Wo. Ostwald eine umfangreiche Studie über das Verhalten des Kongorubin veröffentlicht[1]). In dieser Arbeit macht er auf die eigenartigen Verhältnisse dieses Farbstoffes aufmerksam, nach welchem durch Zusatz von Elektrolyten, auch Basen, ein Umschlag von Rubinrot nach Blau erfolgt, der naturgemäß unter diesen Bedingungen nicht auf Freiwerden der blauen Kongorubinsäure zurückgeführt werden kann, sondern dispersoidchemische Ursachen hat. Das Schlußergebnis seiner Arbeiten mit dem Kongorubin faßt Wo. Ostwald in folgenden Worten zusammen: Die verschiedenen Versuche und Überlegungen bringen den experimentellen Nachweis, daß in dem Sonderfalle des Kongorubin tatsächlich Variationen des Dispersitätsgrades die Hauptrolle bei den beschriebenen Farbvariationen spielen.

Ergänzend möge noch hinzugefügt werden, daß diese auffallende Empfindlichkeit des Kongorubin gegen Elektrolytwirkung dazu geführt hat, den Wirkungsgrad von Schutzkolloiden zu ermitteln, wobei die sogenannte „Rubinzahl" in Parallele mit der Goldzahl gesetzt werden kann[2]).

Wo. Ostwald hat nun noch durch Behandlung mit konz. Säure aus dem Kongorubin eine merkwürdige Substanz isoliert, welche er „indifferentes" Kongorubin nennt und das in seinen Lösungen die charakteristischen Farbumschläge auf Zusatz von Elektrolyten nicht mehr zeigt.

Ich habe dann, veranlaßt von Wo. Ostwald, mich mit dem Studium des färberischen Verhaltens des Kongorubin beschäftigt[3]) und bin zu den gleichen Auffassungen wie Ostwald gelangt; dabei wurde festgestellt, daß die Farbtonverschiebungen, welche man auf Elektrolytzusatz in der Lösung des Farbstoffes beobachten kann, sich auch unter bestimmten Bedingungen auf der gefärbten Faser feststellen lassen. Im Verhalten zu Säuren kam ich zur Überzeugung, daß hier für die Farbtonänderung nicht allein dispersoidchemische Einflüsse maßgebend sind, sondern daß offenbar Vorgänge konstitutioneller Art, möglicherweise neben dispersoidchemischen parallel laufen. Wie das vielfach der Fall ist, die Angelegenheit „Kongorubin" blieb vorderhand in der Schwebe, obwohl die bisher geführten Untersuchungen noch viel Problematisches ergeben hatten, insbesondere war die Natur des sogenannten „indifferenten Kongorubin" noch keineswegs mit der gewünschten Klarheit erkannt.

Inzwischen sind in der Farbstoffuntersuchung neue Methoden angewendet worden, die möglicherweise berufen sein könnten auch auf dem Kongorubingebiet aufklärend zu wirken. Ich möchte im besonderen auf die Chromatographie hinweisen, die beispielsweise Ruggli und seine Mitarbeiter[4]) angewandt haben zum Studium von Farbstofflösungen und Farbstoffgemischen, desgleichen auf die Zerschäumungsmethode von Wo. Ostwald und Mitarbeitern[5]).

Ich habe mir gedacht, daß insbesondere in Farbstofflösungen, bei denen vorausgehende Untersuchungen die Anwesenheit von Phasen verschiedener Dispersität ergeben hatten, die chromatographische Adsorptionsanalyse möglicherweise neue Gesichtspunkte eröffnen könnte. Da ich nun die Untersuchung mit möglichster Annäherung an die Bedingungen, die bei der normalen Färberei maßgebend sind — auch die Färbung ist hier ein Adsorptionsvorgang —, vornehmen wollte, war eine kleine Abänderung in der normalen chromatographischen Apparatur wünschenswert in dem Sinne, als man danach trachten

[1]) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **10**, 179; **11**, 74 (1919); **12**, 92 (1920); Kolloid-Z. **24**, 67 (1919).
[2]) Siehe u. a. Kolloidchem. Praktikum von Wo. Ostwald.
[3]) R. Haller, Kolloid-Z. **27**, 188 (1920).
[4]) Ruggli und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **18**, 624 (1935).
[5]) Wo. Ostwald, A. Siehr u. W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 17 (1940), daselbst frühere Arbeiten.

mußte, den Adsorptionsvorgang bei höherer Temperatur, der Temperatur von 70—80° C der normalen Färbebäder, vor sich gehen zu lassen.

Zu dem Zweck wurde die unten skizzierte Apparatur benützt, in welcher es durch einen Dampfmantel um das Adsorptionsrohr gelang, die Temperatur während des Durchlaufens der Farbstofflösung dauernd bei 70—80° C zu erhalten.

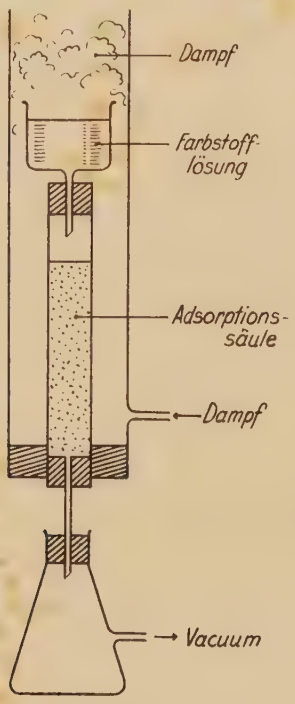


Fig. 1

Als Ausgangsmaterial diente ein Kongorubin von Dr. Grübler in Leipzig, das eigens für kolloidchemische Zwecke bestimmt, also vermutlich sehr rein war. Davon wurde eine Lösung von 1 Promille als Typlösung für die Versuche verwendet.

Auf Grund von Erfahrungen, welche ich an einem anderen Farbstoffe gemacht hatte[6]), wählte ich als Adsorptionsmittel zunächst Schlemmkreide, weil ich beabsichtigte, den adsorbierten Anteil zu gesonderten Untersuchungen zu isolieren, was durch Lösung mit Essigsäure möglich wird, während die Anwendung von Aluminiumoxyd der Isolierung größere Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Die Säule wurde nun in üblicher Weise mit reiner Schlemmkreide angefüllt und zunächst Wasser durchlaufen lassen unter Anwendung des Vakuums, um die Säule möglichst gleichmäßig zu erhalten, dabei war die Adsorptionssäule dauernd durch den Dampfmantel auf 70—80° C gehalten. Nach restlosem Abfließen des Wassers wurde die 70° C warme Farbstofflösung aufgebracht und zunächst ohne Vakuum chromatographiert. Sobald das noch in der Säule enthaltene Wasser durch die Farbstofflösung verdrängt war, wurde der Filtratrezipient gewechselt und die nunmehr durchlaufende rotgefärbte Flüssigkeit aufgefangen. Wenn der spontane Abfluß der roten Flüssigkeit aufhört, läßt man das Vakuum arbeiten und erhält dann beim Auswaschen mit heißem Wasser eine weitere Menge verdünnter Lösung. Eigenartigerweise beobachtet man eine auffallende Marmorierung des Säuleninhaltes, da die inneren Partien der Schlemmkreide blau gefärbt sind, die der Wandung anliegenden, also offenbar heißeren Anteile, aber rot. Der Inhalt der Säule nimmt beim Trocknen im Trockenschrank eine rote Farbe an.

Wenn die gekennzeichnete Typlösung statt in der Wärme in der Kälte mit einer Schlemmkreidensäule chromatographiert wird, so erhält man nach einiger Zeit ein bemerkenswertes Chromatogramm. Die obere Schicht färbt sich einige Zentimeter tief intensiv blau, darauf folgt eine nahezu farblose Zone. Der Rest der Säule, etwa $^2/_3$ derselben, bleibt farblos. Eine wässerige Extraktion der Schlemmkreide als solcher hatte keinerlei Elektrolytgehalt ergeben, durch welchen allenfalls die blaue Zone hätte provoziert werden können. Wir müssen daher annehmen daß entweder die Kongorubinlösung einen recht erheblichen Anteil an blauer niederdisperser Phase enthält, was aber bei der korinthroten Färbung doch recht befremdend wäre. Man kann auch annehmen, daß bei der Adsorption der zweifellos anwesenden, niederdispersen Phase, dieselbe in so labilem Zustande anwesend ist, daß sie beim Übergang in den Adsorptionskomplex selbst spontan in die noch niederer verteilte, nun aber blau gefärbte Form übergeht.

Verwendet man als Adsorbent Aluminiumoxyd, so ist diese Substanz viel gröber als die vorher verwendete Schlemmkreide, die Oberfläche also wesentlich kleiner. Wir beobachten nun bei der Chromatographie mit diesem Adsorbenten keine Bildung der blauen Zone, vielmehr scheint die Trennung der beiden Phasen unvollkommen.

Nimmt man an Stelle der Tonerde Bariumsulfat von sehr feinem Korn, so findet hier wiederum die Bildung der blauen Zone statt, so daß die vollkommene und weniger vollkommene Trennung der Phasen verschiedener Dispersi-

[6]) Vgl. R. Haller, Melliands Textilberichte **1941**.

täten eine Funktion der Oberfläche des Adsorbenten zu sein scheint. Suspendiert man nun einen Teil der blaugefärbten Adsorptionsverbindung — Kreide-Kongorubin — in Wasser und läßt sedimentieren, so erhält man einen noch blau gefärbten Bodensatz, während ein Teil des adsorbierten Farbstoffes wiederum mit rubinroter Farbe in Lösung geht. Versetzt man dieselbe mit 25proz. Kochsalzlösung, so erfolgt nach kurzer Zeit wiederum der Umschlag von rubinrot nach blau.

Bemerkenswert ist nun das Verhalten des roten Filtrates; dasselbe verändert seine Farbe auf Zusatz von Kochsalz nicht mehr, ebensowenig auf Zusatz von konz. Natronlauge; beide Zusätze lassen die Originallösung bekanntlich sofort in Blau umschlagen. Zusatz von Aluminiumsulfat, einem sehr wirksamen 3-wertigen Elektrolyten, verändert die Farbe kaum; die Lösung färbt sich etwas blauer. Konzentrierte Mineralsäure färbt allerdings blau, aber ohne Niederschlagsbildung. Der Inhalt der Säule, der, wie oben bemerkt, blau gefärbt ist, wird beim Trocknen rot. Man kann nun daraus durch Kochen mit Wasser den adsorbierten Anteil des Farbstoffes ausziehen. Beim Filtrieren erhält man eine rote Lösung, welche auf Zusatz von Kochsalz wiederum eine blaue Farbe annimmt, während, wie schon oben betont, das Filtrat bei Elektrolytzusatz seine rote Farbe beibehält.

Ein zweiter Adsorptionsversuch wurde mit Aluminiumoxyd unter denselben Bedingungen vorgenommen. Das Chromatogramm war in diesem Falle schärfer ausgeprägt; das Filtrat zeigte aber immer noch gewisse Farbtonumschläge beim Zusatz von Elektrolyten. Eine zweimalige Passage durch die Säule würde wahrscheinlich die mitgegangenen Anteile der niederen Dispersität völlig zurückgehalten haben.

Nachdem es gelungen war, diese zwei Fraktionen zu isolieren, habe ich damit Färbeversuche angestellt. Mit dem Filtrat erhält man, naturgemäß zunächst ohne Elektrolytzusatz, eine intensive Rosafärbung. Die Adsorptionsverbindung wurde zu extrahieren versucht; mit Aluminiumsulfat gelingt das nicht, dieser Komplex scheint sehr stabil zu sein. Auch in einer Suspension desselben färbte sich Baumwolle bei Kochhitze nicht. Es sei übrigens betont, daß auf Aluminiumoxyd eine Nuancenänderung beim Trocknen nicht stattgefunden hat, da diese Adsorptionsverbindung von Haus aus eine rote Farbe beibehalten hatte.

Durch Anwendung einer Suspension des Schlemmkreidekomplexes gelingt es nun beim Kochen, eine Färbung zu erhalten. Dieselbe ist intensiv. Der Adsorptionskomplex Kreide-Farbstoff färbt sich in Berührung mit Wasser wieder blau und erst beim Erhitzen geht dessen Farbe in Rot über.

Die drei in der Originallösung, dann aus dem Filtrat, zuletzt aus dem Adsorptionskomplex gefärbten Proben Baumwollgewebe, welche annähernd auf gleiche Intensität gefärbt wurden, zeigen im Farbton kaum eine Abweichung; die aus dem Filtrat gefärbte Faser zeigt einen geringen Blaustich. Alle 3 Proben wurden nun komparativ der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, um festzustellen, ob möglicherweise unter solchen Bedingungen ein verschiedenes Verhalten der Färbungen festgestellt werden könnte. Alle 3 Proben zeigen aber am Licht dieselbe rasche Verblassung von bläulich-rosa nach gelblich-rosa.

Es gelingt nun auch in anderer Weise ein sogenanntes indifferentes Kongorubin in Lösung zu erhalten, das allerdings nicht mehr rein ist, sondern Elektrolyte enthält. Versetzt man eine 1promillige Lösung von Kongorubin mit Kochsalz, so fällt nach einigem Stehen ein blauer flockiger Niederschlag aus, der durch Filtration von der Lösung getrennt werden kann. Das Filtrat ist rot und gibt auf weiteren Zusatz von Kochsalz keinerlei Änderung im Farbton mehr; auch Aluminiumsulfat bewirkt kein Umschlagen der Farbe mehr.

Mit Aluminiumsulfatlösung versetzt, gibt die Kongorubinlösung ebenfalls einen starken, dunkelblauen Niederschlag; auch hier ist das Filtrat rot, obwohl heller als dasjenige vom Niederschlag mit Kochsalz.

Man kann beide Niederschläge in Wasser mit blauer Farbe lösen; der Niederschlag von Kochsalz in Wasser gelöst nimmt beim Erhitzen wieder die normale Farbe des Kongorubins an, derjenige von Aluminiumsulfat wird wohl röter unter den gleichen Bedingungen, die Lösung bleibt aber violett. Es ist daher wohl möglich, daß die saure Reaktion des Aluminiumsulfates (die Lösung dieses Salzes färbt blaues Lackmuspapier rot, Kongopapier allerdings nicht blau) neben der Fällung der niederdispersen Phase nebenbei noch Kongorubinsäure in Freiheit gesetzt hat. Merkwürdigerweise aber regeneriert Natronlaugezusatz die rote Farbe des Farbstoffes auch vorübergehend nicht, die Lösung bleibt blau.

Weiter wurden mit den gleichen Fraktionen, unter Vergleich mit der Typfärbung (1 Promille Kongorubinlösung) Kapillaritätsversuche auf Filterpapier gemacht. Hier erhält man ein eigenartiges Resultat; während die Typlösung sich wie ein negatives Kolloid verhält, im Filtrierpapier-

streifen also kräftig steigt, sehen wir sowohl das chromatographische Filtrat als auch das Extrakt aus dem Adsorptionskomplex Kreide-Farbstoff sich als positives Kolloid verhalten und sich über das Niveau der Flüssigkeit nur wenig erheben. Dagegen ist bemerkenswert, daß bei der Typfärbung sich deutlich zwei Zonen bilden, wovon die untere ausgedehnteste rubinrot gefärbt ist, die obere, schmale, eine gelbrote Farbe zeigt. Dialysierversuche mit den genannten 3 Lösungen ergaben in allen 3 Fällen nach 3mal 24stündiger Dialyse ein negatives Resultat.

Aus den erhaltenen Resultaten läßt sich über den Zustand des Kongorubin in Lösung folgendes sagen:

Das Vorwalten zweier prominenter Phasen verschiedener Dispersität in der Kongorubinlösung ist unzweifelhaft. Die Differenzierung derselben unter dem Ultramikroskop ist nicht durchführbar, da das Auseinanderhalten der Teilchen auf optischem Wege kaum möglich ist. Dagegen gibt die Adsorptionsanalyse eine sehr brauchbare Handhabe, diesen Zweck zu erreichen. Wir müssen in der Lösung des genannten Farbstoffes zwei nebeneinander gelagerte Dispersitäten annehmen, von denen die eine labiler, die andere stabiler Natur ist. Letztere scheint ihrem Verhalten nach mit dem „indifferenten" Kongorubin von Wo. Ostwald identisch zu sein. Erstere ist elektrolytempfindlich und fällt schon auf Zusatz von Kochsalz aus der Lösung als blauer Niederschlag aus, letztere ist sogar gegenüber 3-wertigen Elektrolyten unempfindlich.

Die oben geschilderte Erscheinung, daß der Adsorptionskomplex Farbstoff-Kreide in nassem Zustande eine blaue Farbe besitzt und beim Trocknen in rot übergeht, kann den Gedanken aufkommen lassen, daß auch die Wassertropfempfindlichkeit vieler Farbstoffe, insbesondere gewisser Küpenfärbungen, auf Dispersitätsänderungen auf dem Substrat zurückzuführen sind. Diesbezüglich sind allerdings die Beobachtungen noch nicht eindeutig zu erklären, weil bei der Adsorption von Kongorubin an Tonerde keine derartigen Farbtonänderungen beobachtet werden und auf Färbungen auf Gespinstfasern ebenfalls nicht; die nasse Färbung von Kongorubin auf Baumwolle ist rot gefärbt. Bei dem chemisch indifferenten Charakter der Kreide kann meines Erachtens diese vom trockenen Adsorptionskomplex verschiedene blaue Farbe lediglich als eine Funktion der Oberfläche aufzufassen sein, die außerordentlich größer als die der Tonerde, ebenso größer als die äußere bei der Färbung in substantiven Farbstoffen wirksame Oberfläche der Textilfasern, ist.

Wenn wir nun an Hand der am Kongorubin gemachten Beobachtungen die ganze große Gruppe der substantiven Baumwollfarbstoffe betrachten, so müssen wir den Fall des Kongorubin zweifellos als einen Sonderfall insofern ansehen, als in dessen Lösung zwei ausgesprochene Zerteilungsgrade des Farbstoffes enthalten sind, welche durch die gekennzeichneten Methoden mehr oder weniger quantitativ gesondert erfaßt werden können. Der größte Teil der direkten Baumwollfarbstoffe wird ausgesprochen polydispers sein, d. h. der Zerteilungsgrad der Farbstoffteilchen im Dispersionsmittel wird außerordentlich verschieden sein, von der Grenze der ultramikroskopischen Feststellbarkeit bis zu dem Zustand, in welchem schon Elektrolytzusätze zur Lösung partielle Fällungen auslösen. Wir erkennen das vor allem am kolloidchemischen Verhalten dieser Lösungen, vorzugsweise im Verhalten bei der Dialyse und Ultrafiltration. Auf Grund der Feststellungen auf diesem Gebiete lassen sich die substantiven Baumwollfarbstoffe gewissermaßen in ein System einordnen, welches sich aufbaut auf dem Verhalten der jeweiligen Lösungen, vorzugsweise bei der Dialyse, dann auch bei der Diffusion in 10proz. Gelatinegallerte. Wir werden in dieser Richtung Farbstoffe finden, deren Dialyse und Diffusion sehr beträchtlich ist, andere wiederum dialysieren nur nach längerer Zeit und spärlich, wieder andere, wie beispielsweise das untersuchte Kongorubin, überhaupt nicht. Eine allzu weitgehende Differenzierung der verschiedenen Kategorien wird sich allerdings auf Grund der Feststellungen bei Dialyse und Diffusion nicht durchführen lassen. Aus den Resultaten der oben niedergelegten Untersuchungen am Kongorubin läßt sich erkennen, daß die Adsorption der verschiedenen Phasen des Farbstoffes nicht in Beziehung zum Verhalten bei der Dialyse und Diffusion zu bringen ist, da sich ergeben hat, daß beispielsweise das chromatographische Filtrat aus der Kreideadsorption Pergamenthülsen nicht passiert.

Wenn wir die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen am Kongorubin überblicken, so müssen wir feststellen, daß das Verhalten der Farbstofflösung bei der Adsorptionsanalyse und dasjenige gegen Elektrolyte, wie Kochsalz, miteinander sehr wohl in Beziehung zu bringen sind.

Die Chromatographie trennt die beiden Phasen verschiedener Dispersität bei geeigneter Auswahl des Adsorptionsmittels vollkommen. Ebenso gelingt die Trennung durch Elektrolytwirkung, und zwar stellt man fest, daß verhältnismäßig

geringe Mengen einwertiger Elektrolyte nicht allein eine Farbtonveränderung hervorrufen, sondern die niedrig disperse Phase sogar ausfällen, so daß das indifferente Rot durch Filtration erhalten werden kann.

Der Anstoß zur Agglutination zu Teilchen niederer Dispersität braucht also nur gering zu sein, so daß die Kongorubinlösung als recht labiles System angesehen werden muß. Wir kennen im Diaminblau 3 R einen Farbstoff, der in Lösung ähnliche Verhältnisse zeigt; die niedere Dispersität ist dort aber tatsächlich schon blau gefärbt, während sie in der Kongorubinlösung noch eine rote Farbe besitzt und erst bei Elektrolytwirkung in Blau umschlägt.

Wir haben gesehen, daß der Adsorptionskomplex Kreide-Farbstoff in nassem Zustand eine blaue Farbe besitzt, aber beim Trocknen wieder in Rot übergeht, aber wieder in Blau umschlägt, wenn man davon eine kalte wässerige Suspension macht. Erhitzt man dieselbe zum Sieden, so färbt sich die Suspension wieder rot. Alle diese Farbtonveränderungen stellen sich auf den Gespinstfasern nicht ein. Hier haben wir sicherlich eine Dispersitätsänderung auf dem Substrat selbst, ähnlich wie wir das von Diaminblau 3 R her kennen, nur daß beim Kongorubin sich diese Erscheinung auf den Komplex Kreide-Farbstoff und merkwürdigerweise nicht auf die Färbung von Baumwolle erstreckt. Ob hier die Struktur des Substrates oder deren äußere Oberfläche für das Eintreten dieser Dispersitätsveränderungen verantwortlich zu machen ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Nach den Ergebnissen vorstehender Untersuchung stellen wir fest, daß eine Kongorubinlösung ein System darstellt, welches vorwiegend zwei disperse Phasen von verschiedenem Zerteilungsgrad enthält. Durch Chromatographie, am besten bei Temperaturen, die den normalen Färbebädern entsprechen, lassen sich diese beiden dispersen Phasen trennen. Das Filtrat enthält die Phase hoher Dispersität, welche gegen Elektrolyte stabil bleibt und vermutlich dem „indifferenten" Kongorubin Wo. Ostwald's entspricht. Die adsorbierte Phase niederer Dispersität entspricht dem labilen Element der Lösung, welches durch Elektrolyte den Farbton sofort ändert und diesen Anteil zum Ausfallen bringt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins.

II. Teil[1]).

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen am 13. November 1940)

Einleitung.

Der im I. Teil allgemein dargelegte Feinbau des Zahnbeins soll im folgenden seine nähere Ausführung am Dentin der Säuger erhalten. Mit ihm stimmt das Zahnbein der Reptilien (insbesondere Krokodile) und auch wohl der Amphibien weitgehend überein — so daß gelegentlich auch darauf Bezug genommen wird. Bei Fischen aber treten mancherlei Besonderheiten auf; z. B. kann in den oberflächlichen Dentinschichten das Kollagen schwinden und so eine Hartsubstanz entstehen, die vielfach irrtümlich für Schmelz gehalten wurde; hier mag nur erwähnt werden, daß zur Aufklärung auch dieser Verhältnisse polarisationsoptische Untersuchungen nicht wenig beigetragen haben [G. Levi (1937; 1939); W. J. Schmidt (1938; 1940a)].

Da die Doppelbrechung unveränderter Zahnbeinschliffe auf der Anwesenheit der positiv einachsig doppelbrechenden kollagenen Fibrillen beruht (s. I. Teil S. 236), läßt sich deren Verlaufsrichtung — auch ohne daß sie einzeln sichtbar zu sein brauchten — ermitteln, indem (etwa mit der Gipsplatte Rot I) für eine ausreichende Anzahl von Stellen die große Achse der wirksamen Indexellipse bestimmt wird; sie kennzeichnet die Strichrichtung der Fibrillen. W. Gebhardt (1900) hat von diesem Verfahren in weitem Umfange Gebrauch gemacht. Dabei ist freilich zu beachten, daß nicht nur in der Schliffebene liegende, sondern auch dazu geneigte Fibrillen polarisationsoptisch zur Geltung kommen, allerdings mit geminderter Kraft. Die Doppelbrechung ist gemäß dem allgemeinen Verhalten einachsiger Körper am höchsten bei längsgetroffenen Fibrillen (Durchblick senkrecht zur optischen Achse), sie nimmt mit dem Schrägschnitt ab und erlischt bei quergetroffenen Fibrillen (Durchblick parallel der optischen Achse). Es genügt nun durchaus für die Ermittelung der Fibrillenanordnung, die Stärke der Doppelbrechung auf Schliffen verschiedener Richtung zur Zahnachse vergleichend abzuschätzen, und zwar zweckmäßig auf dem „Querschliff" (senkrecht

[1]) Der I. Teil erschien in Kolloid-Z. **93**, 234 (1940).

zur Zahnachse), dem „Längs- oder Radialschliff" (radial durch die Zahnachse) und dem „Tangentialschliff" (parallel der Zahnoberfläche), wobei die Schliffe natürlich dem gleichen Gebiet des Zahnes zu entnehmen sind und keine großen Unterschiede in der Dicke darbieten sollen. Die so gewonnenen Ergebnisse lassen sich an entkalkten Schliffen (oder Schnitten durch entkalkte Zähne) überprüfen, in denen als doppelbrechender Bestandteil nur mehr das Kollagen[2]) vorliegt.

Mit der Verlaufsrichtung der kollagenen Fibrillen (also der großen Achse der wirksamen Indexellipse gewöhnlicher Schliffe) ist mittelbar auch die Strichrichtung der optischen Achse der Hydroxylapatitkristallite gegeben, die, negativen Vorzeichens[3]), parallel den positiven Fibrillen geht (s. I. Teil S. 238). Jedoch braucht eine solche Beurteilung der Kristallitlage nicht stets zutreffend zu sein; so kommt z. B. bei der obenerwähnten Form kollagenfreien Zahnbeins (Durodentin der Selachier) schon am unveränderten Schliff teils die positive Form-, teils die negative Eigendoppelbrechung der Erdsalze zutage (W. J. Schmidt 1940a), so daß sich aus dem Vorzeichen allein kein eindeutiger Schluß mehr ziehen läßt. Vielmehr ist grundsätzlich die unmittelbare Erfassung der Kristallitanordnung an ausgekochten[4]) und dann aufgehellten Schliffen erforderlich; und nur auf solchem Wege lassen sich mancherlei Einzelheiten in der Lage der Kristallite erkennen, die am unveränderten Schliff durch die Wirkung des Kollagens verdeckt werden.

II. Teil. Das Zahnbein der Säuger.

A. Gewöhnliches Zahnbein.

1. Fibrillenverlauf.

Wie v. Ebner (1875; 1902) auch durch unmittelbare Beobachtung sicherstellte, werden die kollagenen Fibrillen im Zahnbein im allgemeinen parallel der Oberfläche der Odontoblastenlage, bzw. parallel der Innenfläche bereits vorhandenen Dentins abgeschieden. Und zwar verlaufen sie im wesentlichen in der Längsrichtung des Zahnes, aber mit entsprechender Abweichung im Bereich der Kaufläche. Damit gehen die Fibrillen zugleich (annähernd!) senkrecht zu den Zahnbeinkanälchen; denn diese ziehen im Wurzelgebiet ziemlich rein radiär und richten sich kronenwärts mehr und mehr auf. Auf dem „Querschliff" (s. S. 203) werden also die Fibrillen quer, die Kanälchen ungefähr längs getroffen, auf dem „Längsschliff" Fibrillen und Kanälchen längs, beide etwa rechtwinklig gekreuzt. Der „Tangentialschliff" (mit quer getroffenen Dentinkanälchen) lehrt, daß die leimgebenden Fibrillen benachbarter Schichten sich unter spitzem (nach der Zahnachse geöffnetem) Winkel überschneiden, und zwar nahe der Pulpahöhle fast unter rechtem, in den oberflächlichen Teilen des Zahnes aber unter sehr kleinem Winkel. „Querschliffe" durch die Krone eines Zahnes nahe der flachen Kaufläche sind strukturell Tangentialschliffe.

Im einzelnen ergibt sich der Fibrillenverlauf durch die polarisationsoptische Untersuchung in folgender Weise:

a) Längs-, Quer- und Tangentialschliff. Allgemein zeigt der radiale Längsschliff stärkste Doppelbrechung, Auslöschung nach der Dentinoberfläche (bzw. den Schichtlinien) und positives Vorzeichen in bezug auf diese Richtung, was zusammen tangentialen Längsverlauf der Fibrillen bezeugt. Löscht die Achse des Zahnes aus, dann leuchten seine Hälften auf (Fig. 1) und beim Einschalten der Gipsplatte bieten sie gegensätzliche Farbe dar, was sich nach dem Gesagten ohne weiteres versteht[5]). Welliger Verlauf der Schichtlinien[6]) zieht Störungen

[2]) A. Keil (1939a) hat ein Bild (Abb. 7a loc. cit.) eines partiell entkalkten Dentinschliffes vom Menschen gegeben (vgl. I. Teil S. 237) und ebenso den Vergleich eines natürlichen und kollagenfreien Schliffes (Abb. 9 loc. cit.) an menschlichem Material durchgeführt (vgl. I. Teil S. 238).

[3]) Eine Reihe von Autoren [Proell und Diener (1933, 1935), H. Schafhausen (1936), R. Ustar (1936), A. Diener (1937), vgl. auch R. Gross (1926)] hat das Vorzeichen der Doppelbrechung des Dentins gewöhnlicher Schliffe ohne weiteres auf die Erdsalze bezogen, d. h. die kleine Achse der wirksamen Indexellipsen als die Strichrichtung des optischen Hauptschnittes der Kristallite angesprochen; solches Vorgehen führt zu einem Fehler von 90° bei Bestimmung der Lage der Kristallite [W. J. Schmidt (1934*), A. Keil (1937)]. Später haben Proell und Dietl (1938) sich dem richtigen Verfahren angeschlossen.

[4]) Auskochen ist gewiß besser als Ausglühen; gegen ausgeglühte (Knochen-) Schliffe bestehen aber die Bedenken, die Petersen (1935, 217) geäußert hat, daß nämlich das anorganische Material eine ganz andere Molekularstruktur erhalte, in solchem Maße nicht zu Recht; denn nach W. F. Bale, M. L. Lefevre und H. C. Hodge (Über den anorganischen Aufbau der Zähne, Naturwiss. **24**, 636, 1936) tritt erst nach fünfstündigem Glühen bei 900° C eine merkliche Änderung des Zahnbein-Röntgendiagramms [Bildung von β-$Ca_3(PO_4)_2$] ein; bei Zahnschmelz ließen sich überhaupt keine Veränderungen nachweisen; das Ausglühen eines Knochen- oder Dentinschliffes erfordert aber nur wenige Minuten. Allerdings geben R. Klement und G. Trömel (Hydroxylapatit, der Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **213**, 263, 1932) an, daß Glühen die Apatitkristallite vergrößere; es scheint Sammelkristallisation stattzufinden.

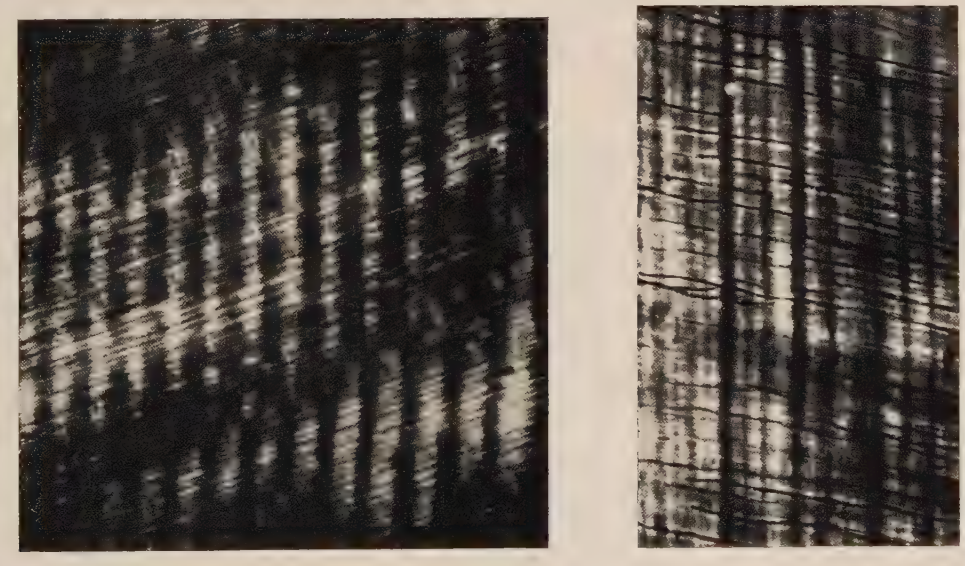
[5]) Proell und Diener (1935) schien die Tatsache, daß ein Längsschliff durch einen menschlichen Eckzahn zwischen gekreuzten Nikols bei eingeschalteter Gipsplatte die eine Hälfte in Additions-, die andere in Subtraktionsfarbe zeigt, vielleicht eine Bestätigung der Konkreszenztheorie zu sein, nach der ein Zahn mehreren, ursprünglich getrennten Anlagen seinen Ursprung verdanken soll; diese Mißdeutung des polarisationsoptischen Bildes hat Keil (1939a) treffend kritisiert.

[6]) S. Komai und T. Miyauti (Über die Parallelstreifen der Zahnwurzel, Deutsche Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde **5**, 791, 1938) haben gezeigt, daß die Owen'schen Streifen, die das schichtweise Wachstum des Dentins kennzeichnen, auch auf der Oberfläche von Wurzel- und Kronendentin (nach Abtragung des Cementes bzw. Schmelzes) bei tierischen und menschlichen Zähnen als etwa horizontalverlaufende Parallelstreifen sichtbar sind: Striae periradiales.

der Auslöschung[7]) nach sich (Fig. 1, dunkle Barren im unteren Teil).

Fig. 1. Crocodilus niloticus, Längsschliff durch eine Zahnkrone zwischen gekreuzten Nikols; Zahnachse auslöschend. 11:1.

Bisweilen sieht man am Längsschliff schon in gewöhnlichem Licht (s. Anm. 8 S. 206) neben der groben Wachstumsschichtung eine feine tangentiale „Bänderung", welche meist auf eine in geradliniger Front fortschreitende Verkalkung bezogen wird (vgl. Lehner und Plenk a. a. O. [im I. Teil, Anm. 1, S. 243 zitiert] S. 604). Cape und Kitchin (1930) und Keil (1934) jedoch beobachteten die Bänderung an gewöhnlichen Schliffen zwischen gekreuzten Nikols als abwechselnd helle und dunkle Streifen (Fig. 2a — in der auch Übergang von hellen in dunkle Bänder stattfindet!) und Keil (1934) weist beiläufig darauf hin, daß die Zahnbeinkanälchen keineswegs stets unter rechtem Winkel die Streifen überkreuzen (s. auch Fig. 2a und b). Auch entkalkte Schliffe zeigen nach Cape und Kitchin's (1930, 225) und meiner Feststellung das geschilderte Bild; es ist also — wie Cape und Kitchin betonen — nicht Folge der periodischen Ablagerung der Erdsalze; es muß vielmehr durch die kollagenen Fibrillen verursacht sein, ist Ausdruck der Schichtung des Kollagens (Keil). Die benachbarten Streifen besitzen kleine Unterschiede in der Stärke der Doppelbrechung (je nach dem Winkel, den die Schliffebene mit der Fibrillenachse bildet) und auch in der Lage der Schwingungsrichtungen, was mit der Überkreuzung der kollagenen Fibrillen in aufeinander folgenden Tangentialschichten zusammenhängt und auf dem Längsschliff zutage kommt, wenn seine Ebene nicht genau senkrecht zu jener der Schichten geht. Bei geringem Hin- und Herdrehen des Objekttisches (nahe der allgemeinen Auslöschung des Schliffes) werden nämlich die hellen Streifen dunkel und



a b

Fig. 2. Bänderung des Zahnbeins: a Sciurus, Längsschliff durch einen Nagezahn zwischen gekreuzten Nikols; b Katze, Eckzahn, dgl. unter Wirkung einer drehbaren $^1/_{16}$-λ-Glimmerplatte. 370:1.

[7]) H. Schulte (1930) schildert auf dem Längsschliff eines Zahnes von Crocodilus niloticus nahe dem Schmelz eine „merkwürdig unregelmäßig verkalkte Zone", die in polarisiertem Licht „mosaikartig verflochtene Struktur" aufweise („Gitterschicht"). Auch ich finde in dieser Gegend Störungen der Doppelbrechung, wenn die betreffende Schliffstelle im wesentlichen auslöscht; vielleicht handelt es sich um eine arkadenähnliche (s. S. 214) Struktur des Kalkes.

die dunklen hell. Und beim Einschalten einer Gipsplatte Rot I nehmen öfter benachbarte Bänder gegensätzliche Farbe an; oder beim Gebrauch eines Kompensators (Fig. 2b) läßt sich immer ein über das andere Band auf Dunkelheit bringen. Daß die Schichtung des Kollagens[8]) sekundär von einem gewissen Einfluß auf das Vorrücken der Verkalkungsfront[9]) sein mag, ist gut möglich. W. J. Schmidt (1938) sah die Bänderung auch an kollagenfreien Schliffen durch Schlundzähne vom Karpfen.

Am Querschliff ist die Doppelbrechung schwach, was auf annähernd senkrecht durchschnittene Fibrillen hinweist. Das schon Valentin (s. I. Teil S. 236) bekannte „negative Kreuz" eines Schliffes durch Wurzel oder Krone im ganzen (Fig. 3 und 4), also die tangentiale Lage der wirksamen Indexellipse, bezeugt eine (geringe) Neigung der Fibrillen in Tangentialebenen des Zahnes[10]). Am hellsten sind die Sektoren des Kreuzes zwischen den dunklen Balken im Umkreis der Zahnhöhle; hier verlaufen also die Fibrillen am wenigsten steil. Wie am Längsschliff können sich auch am Querschliff im Zusammenhang mit welligem Verlauf der Schichtlinien Störungen der Auslöschung dem einfachen Polarisationskreuz überlagern (Fig. 4), als radiale dunkle und helle Balken.

Der Tangentialschliff bietet die verwickeltsten Bilder dar. Seine Doppelbrechung ist von mittlerer Stärke, die Auslöschung oft unvoll-

Fig. 3. Katze, Eckzahn, Querschliff durch die Wurzel zwischen gekreuzten Nikols: (negatives) Polarisationskreuz im Zahnbein (außen Cement). 15:1.

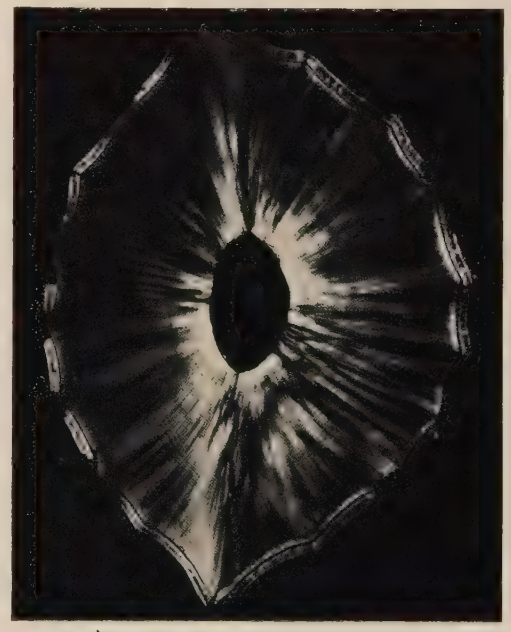


Fig. 4. Crocodilus niloticus, Querschliff durch die Zahnkrone zwischen gekreuzten Nikols: (negatives) Polarisationskreuz im Zahnbein mit radialstreifigen Störungen (außen Schmelz). 12:1.

kommen, indem Felder erscheinen, deren dunkle Grenzen beim Drehen des Objekttisches wandern (Fig. 5). Solches Verhalten kündet Überlagerung von Schichten mit verschiedener Strichrich-

[8]) H. Korte [Beobachtungen über den feineren Bau des menschlichen Zahnbeins (Z. Zellforschg. **15**, 331, 1932)], der die „Bänderung" an Schnitten durch entkalkte Zähne mit Pikroblauschwarz dargestellt hat, glaubt sie an Schnitten mit quer durchschnittenen Dentinkanälchen als Netz wiederzufinden, dessen Maschen Gruppen von Kanälchen umschließen, und so bezieht er seine Beobachtungen auf Querverbindungen der tangentialen Fibrillen. Diese Auffassung ist schon deshalb unrichtig, weil auf Schnittrichtungen, welche die Kanälchen quergetroffen zeigen, die tangentialen Fibrillen in der Bildebene verlaufen; der „Querschnitt durch die Krone", auf den Korte sich bezieht, ist strukturell ein Tangentialschliff. Auch die Polarisationsoptik widerspricht Korte's Deutung; denn am Längsschliff gehen alle Bänder nach Ausweis ihres Vorzeichens parallel den tangentialen Fibrillen, nicht senkrecht dazu.

[9]) Nach Spreter von Kreudenstein (1939b) läßt sich die im Laufe von 24 Stunden gebildete Zahnbeinschicht durch Vitalfärbung des Dentins mit einem kalkaffinen Farbstoff (z. B. alizarinsulfosaurem Natrium) ermitteln, der täglich durch subkutane Injektion zugeführt wird. Die so farbig markierten Dentinschichten, am besten auf dem Querschliff des Zahnes zu beobachten, zeigen bei den Nagezähnen der Ratte 9—12 μ Abstand, was dem Zuwachs für einen Tag entspricht. Der Farbstoff geht an das kristalline Gerüst, bleibt auch nach Auskochen der Schliffe in Kalilauge erhalten; mineralfreies Dentin zeigt niemals eine Spur von Färbung.

[10]) R. Gross (1926, 7) erwähnt (auf Grund der Beobachtung gewöhnlicher Schliffe), daß das Dentin zwischen gekreuzten Nikols das Auslöschungskreuz zeige, „das sich stets bei sphärolithischer Anordnung von Kristallen beobachten läßt". Anscheinend beziehen sich diese Angaben auf das Polarisationsbild des Querschnittes — das dann vollkommen mißdeutet würde.

tung der Fibrillen an: kommt die eine Lage zur Auslöschung, so bleiben andere noch hell. Wie schon Keil (1934) fand, läßt sich die Überkreuzung der Fibrillen verschiedener Schichten bisweilen unmittelbar zwischen gekreuzten Nikols wahrnehmen, so auch in Fig. 6, welche die einen Fibrillen hell, die anderen dunkel zeigt. Das Vorzeichen der Doppelbrechung am Tangentialschliff ist positiv in bezug auf die Zahnachse.

Sehr dünne Tangentialschliffe mit nur einer Schicht kollagener Fibrillen, die von den Zahnbeinkanälchen senkrecht durchstoßen wird (Fig. 7a), löschen zwischen den Kanälchen einheitlich aus. Aber um den kreisförmigen Querschnitt jedes Zahnbeinkanälchens herum erscheint ein Polarisationskreuz von negativen Vorzeichen (Fig. 7b); von seinen dunklen Balken geht der schmälere parallel, der breitere senkrecht zu den Fibrillen. Beim Übergang in die Diagonalstellung verlagern sich die Balken annähernd in die Strichrichtung der Fibrillen, so daß dunkle Doppelbüschel entstehen, zwischen denen der Schliff hell ist (Fig. 7c). Diese Büschel zeigen an beiden Enden eine mittlere Aufhellung, die, nur bei starker Beleuchtung sichtbar, im Photogramm (Fig. 7c) nicht erfaßt wurde. Die Länge der Büschel kennzeichnet also den Fibrillenverlauf, der somit am Verhalten des Polarisationskreuzes (auch ohne Anwendung einer Gipsplatte) leicht ermittelt werden kann.

Diese von Keil (1934) zuerst erwähnten und auch bei Riesenkanälchen beobachteten Polarisationskreuze kommen dadurch zustande (Fig. 8), daß die kollagenen Fibrillen (F) dem kreisförmigen Querschnitt des Kanälchens (K) in einem geschwungenen Bogen ausweichen, so wie es die eingetragenen Indexellipsen andeuten. Bei Normallage des Schliffes (Fig. 8a) bleiben im Umkreis jedes Kanälchens vier symmetrisch gelegene Stellen hell, in deren Bereich die Achsen der Indexellipsen mehr oder weniger von den Schwingungsrichtungen der Nikols abweichen.

Fig. 5. Katze, Backzahn, Tangentialschliff des Wurzeldentins zwischen gekreuzten Nikols: Schichten mit verschiedener Strichrichtung der Fibrillen. 165:1.

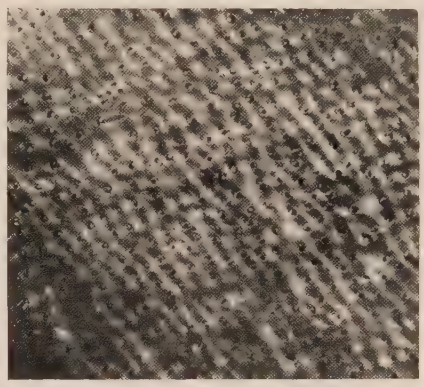
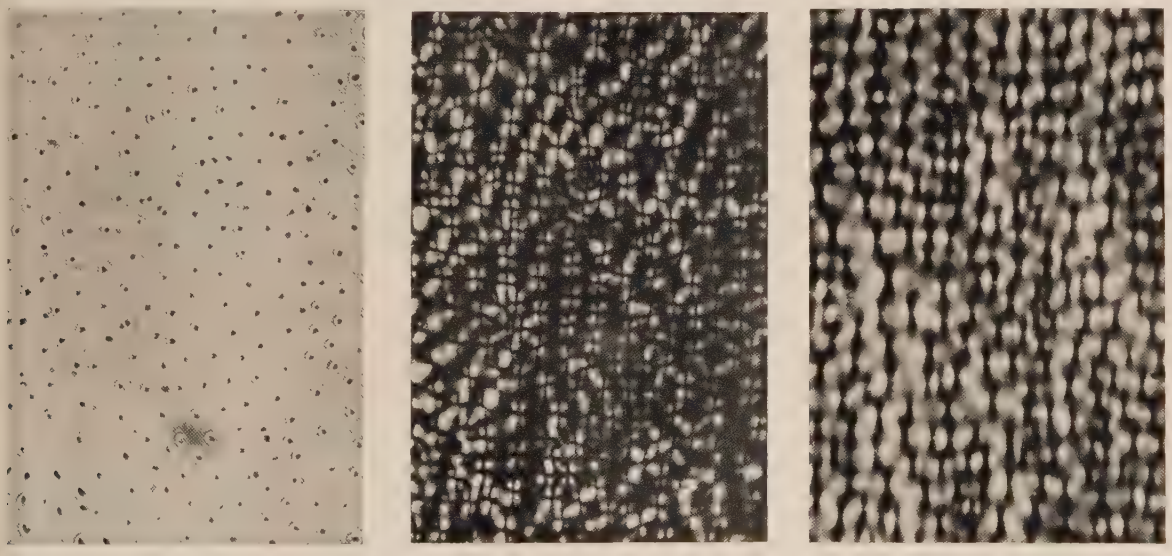


Fig. 6 Mensch, Backzahn, Tangentialschliff des Wurzeldentins: Kreuzung der Fibrillen übereinander gelegener Schichten, Querschnitte der Zahnbeinkanälchen. 370:1.



a b c

Fig. 7. Cebus, Backzahn, Tangentialschliff des Dentins (parallel der Kaufläche): a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols in Auslöschlage, c desgl. in Diagonallage: Polarisationskreuze um die Zahnbeinkanälchen. 490:1.

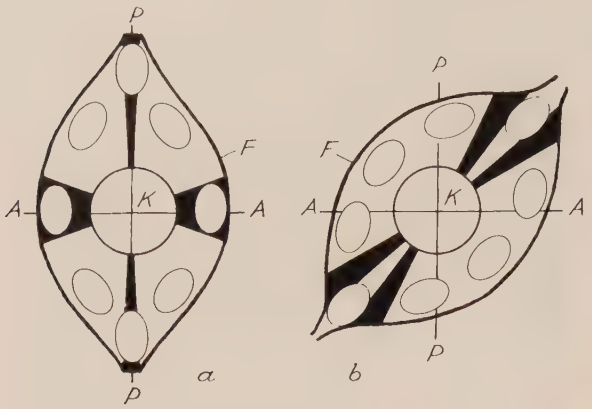


Fig. 8. Erläuterung der Polarisationskreuze in Fig. 7: a Normal-, b Diagonallage des Schliffes, K Kanälchenquerschnitt, F Fibrille. Die Anteile der Fibrillen, deren Indexellipsen den Schwingungsrichtungen der Nikols (AA, PP) parallel sind, löschen aus.

Nach Drehung des Schliffes um 45° (Fig. 8b) verläuft der Bogen der Fibrillen größtenteils diagonal, leuchtet also auf, und nur nahe beim Übergang in die gewöhnliche Strichrichtung der Fibrillen und symmetrisch dazu finden sich kleine Anteile der Fibrillen, die auslöschen und in ihrer Gesamtheit das gespaltene Doppelbüschel erzeugen.

b) von Korff'sche Schicht. Das erst angelegte, an den Schmelz anstoßende Zahnbein besitzt abweichenden Faserverlauf; es besteht nämlich aus senkrecht zur Oberfläche gestellten (in den Seitenteilen des Zahnes allmählich wurzelwärts sich wendenden) Fasern, die, kegelartig zusammengefaßt, zur Zeit ihrer Entwicklung zwischen den Odontoblasten durchtreten und bis in die Pulpa hineinreichen können. Diese nach ihrem Entdecker als „v. Korff'sche Fibrillenkegel und Fasern" bezeichneten Gebilde lassen sich auch polarisationsoptisch nachweisen: Bereits v. Ebner (1891; 1906) war aufgefallen, daß eine dünne Oberflächenschicht des Dentins positiv in bezug auf die Flächensenkrechte wirkt, im Gegensatz zu dem gewöhnlichen tangentialfaserigen Zahnbein. Keil (1934) sprach diese Zone bei menschlichen Zähnen als die v. Korff'sche Schicht an, und E. Arsuffi (1938) erwähnt die eigenartige Doppelbrechung dieser Gegend (der Tomes'schen Körnerschicht) bei Delphinapterus. W. J. Schmidt (1940c) hat die Verhältnisse polarisationsoptisch näher untersucht; er findet die v. Korff'sche Schicht bei den Zähnen erwachsener Säuger weit verbreitet (Katze, Hund, Schwein, Eichhörnchen, Hase, Biber, Hyrax, Cebus, Cercopithecus, Mensch; ich füge noch hinzu: Schneidezahn von Macropus, Eckzahn von Hippopotamus, Stoßzahn von Elefant und Narwal), und zwar in der Krone besser als in der Wurzel ausgebildet. Entweder besteht sie nur aus einem schmalen radiärstreifigen „Saum", der nach innen hin unregelmäßig abschließt, so bei den Primaten, oder es gehen noch dazu von dem Saum radiär gestellte Längsleisten aus. Ein gutes Beispiel letzter Art geben die Eckzähne von Katze und Hund: ein unveränderter oder auch entkalkter Querschliff durch einen solchen Zahn (Fig. 9) zeigt zwischen gekreuzten Nikols an den Schmelz anstoßend einen hell aufleuchtenden Rand (K) aus zahlreichen

Fig. 9. Katze, Eckzahn, Teil eines entkalkten Querschliffes zwischen gekreuzten Nikols (Schmelz fehlt!): außen die v. Korff'sche Schicht (K), darunter die neutrale Zone des Dentins (N), dann das gewöhnliche Zahnbein (D) mit einem Balken des Polarisationskreuzes. 68:1.

radiär gestellten Strichen (den Querschnitten der Leisten), der als Ganzes ein positives Kreuz erzeugt und durch eine neutrale Zone (N) von dem anschließenden, viel schwächer erhellten Dentin (D) getrennt ist. Die starke Doppelbrechung der Randschicht kündet an, daß die Faserung hier annähernd in der Schliffebene verläuft, und zwar gemäß dem Vorzeichen radial. Die neutrale Zone dürfte wesentlich durch Kompensation infolge der Durchdringung radialer und längs verlaufender Fasern entstehen. Fig. 10a vom Eckzahn des Hundes gibt die quergeschnittenen Leisten bei stärkerer Vergrößerung wieder, und Fig. 10b zeigt, wie die v. Korff'sche Schicht (K) am Längsschliff wurzelwärts fransenartig ausläuft[11]).

[11]) V. A. Korvenkontio [Mikroskopische Untersuchungen an Nagerincisiven unter Hinweis auf die Schmelzstruktur der Backzähne. Histologisch-phyletische Studie. Ann. zool. Soc. zool.-bot. Fennicae Vanamo tom. 2, Nr. 1, 1—274 (1934)] erwähnt mehrfach schräg gestellte Räume dicht unter dem Schmelz; sie stellen eine Art von Interglobularräumen, mangelhaft verkalkte Stellen dar, deren Verlauf durch den der v. Korff'schen Fasern bestimmt wird (vgl. W. J. Schmidt, 1940c, Fig. 7). W. Meyer (Lehrbuch der normalen Zahnhistologie und Entwicklungsgeschichte der Zähne, München 1932) deutet die Tomes'sche Körnerschicht als mindere Verkalkung zwischen den Bündeln der v. Korff'schen Fasern.

Fig. 10. Hund, Eckzahn, v. Korff'sche Schicht (K) zwischen gekreuzten Nikols: a im Querschliff, b im Längsschliff; E Schmelz. 370:1. (Nach W. J. Schmidt, 1940c, Fig. 14 und 15.)

Nach Auskochen und Aufhellen eines Schliffes kehrt sich auch das Vorzeichen der v. Korff'schen Schicht um, so daß also, wie nicht anders zu erwarten, die Anordnung der Hydroxylapatitkristallite in der oberflächlichen Dentinschicht dem hier bestehenden Faserverlauf folgt. Man hat die v. Korff'schen Fasern vielfach als Präkollagen angesprochen; jedoch weist ihre Doppelbrechung und der Wechsel ihres Vorzeichens unter dem Einfluß von Phenolen am entkalkten Schliff (s. I. Teil S. 237) darauf hin, daß ihr Material wesentliche Eigenschaften des fertigen Kollagens besitzt (W. J. Schmidt 1940c).

c) Abwandlungen des Fibrillenverlaufs. W. Gebhardt (1900) hat — auf Grund von Untersuchungen im gewöhnlichen und polarisierten Licht — eingehend dargelegt, wie bei den Schneide- und Eckzähnen vom Flußpferd, den Hauern von Phacochoerus (Warzenschwein), Eber und gelegentlich auch des Hausschweines, ferner bei den Zähnen des Pottwals, in besonderer Ausbildung aber bei den Stoßzähnen des Elefanten gesetzmäßige Abweichungen von dem gewöhnlichen Längsverlauf der Fibrillen im Dentin bestehen. Sie bieten sich schon dem unbewaffneten Auge als eine Streifung des Zahnbeins dar und machen sich im Polarisationsmikroskop höchst auffallend bemerkbar. Schon älteren Autoren waren Knickungen der Dentinkanälchen in Abhängigkeit von der genannten Streifung bekannt; jedoch beruht ihr Hervortreten auf den Unterschieden der Reflexion und Beugung, welche die nach verschiedenen Richtungen durchschnittenen Fibrillen zeigen; denn auch an entkalkten und aufgehellten Schliffen, bei denen die Dentinkanälchen vollkommen unsichtbar geworden sind, bleibt (für die Betrachtung im durchfallenden Licht) die Streifung erhalten, wie ich mich an Präparaten vom Stoßzahn des Elefanten überzeugte.

Am klarsten liegen die Verhältnisse bei den Zähnen des Flußpferdes (Hippopotamus). Ein Querschliff durch einen Eckzahn, der schon dem bloßen Auge eine zarte konzentrische Schichtung zeigt, löscht zwischen gekreuzten Nikols nach dem Zahnradius so gut wie ganz aus. In Diagonallage aber erscheint ein überraschendes Bild (Fig. 11): an das Cement (C) oder den Schmelz anstoßend, findet sich zunächst eine schmale v. Korff'sche Schicht (K) von dem gewöhnlichen optischen Verhalten (siehe S. 208); darunter folgt eine breite dunkle Zone (R) und weiter bis zur Mitte des Zahnes ein Bereich mit schmalen abwechselnd hellen und dunklen Streifen (S) von begrenzter Länge, die parallel der Oberfläche des Zahnes ziehen und sich nach seinem Innern hin vergröbern. Die hellen Streifen wirken positiv in bezug auf ihre Länge und enden entweder auskeilend zwischen dunklen, oder gehen, unter Erhaltung ihrer Breite, allmählich in solche über (Fig. 11); auch Gabelung der hellen Streifen kommt vor. In gewissen Bereichen des Querschliffes findet sich Zahnbein der gewöhnlichen Art, unvermittelt an das gestreifte anstoßend.

Der radiale Längsschliff ist in Normallage zu den Nikols dunkel, in Diagonalstellung (Fig. 12) aber zeigt er wiederum abwechselnd helle und dunkle Streifen parallel der Zahnachse, wobei offenbar die jetzt hell erscheinenden Streifen am Querschnitt dunkel waren und umgekehrt, wie man das z. B. überzeugend an der breiten Randschicht (R) am Cement erkennt (vgl. Fig. 11 und 12). Weiter nach innen folgt gewöhnliches Zahnbein (D). Das Vorzeichen der Doppelbrechung in R, S und D ist positiv in bezug auf die Zahnlänge.

Der Tangentialschliff (Fig. 13) löscht größtenteils in keiner Stellung aus; er bietet etwas verwaschene dunkle Streifen parallel der Zahnachse dar, die durch helle Felder von wechselnder Breite geschieden sind. Beim Einschalten einer Gipsplatte Rot I nehmen die dunklen Streifen neutrale, die hellen abwechselnd steigende und fallende Farbe an, und

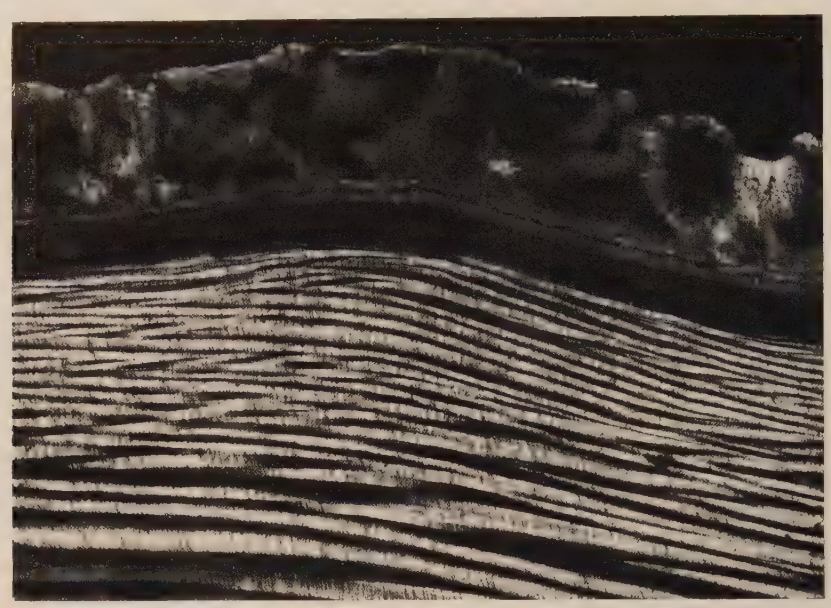


Fig. 11. Hippopotamus, oberer Eckzahn, Querschliff zwischen gekreuzten Nikols: C Cement, K v. Korff'sche Schicht, R Randschicht des Zahnbeins, S gestreiftes Dentin. 25:1.

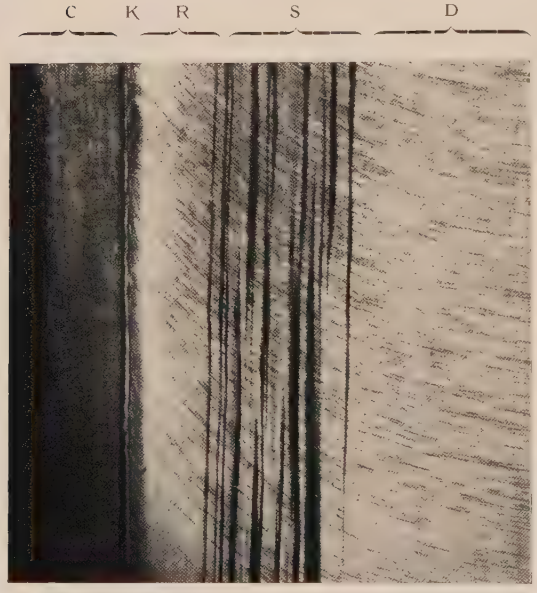


Fig. 12. Hippopotamus, oberer Eckzahn, Längsschliff zwischen gekreuzten Nikols: C Cement, K v. Korff'sche Schicht R Randschicht des Dentins, S gestreiftes Dentin, D gewöhnliches Zahnbein. 25:1.

beim Drehen des Objekttisches wandern die Streifen über das Präparat.

Aus den Polarisationsbildern am Quer- und Radialschliff ergibt sich offenbar zunächst, daß im gestreiften Bereich Lamellen mit annähernd längs und zirkulär verlaufenden Fibrillen abwechseln. Gebhardt (1900, 154) meint, dieser

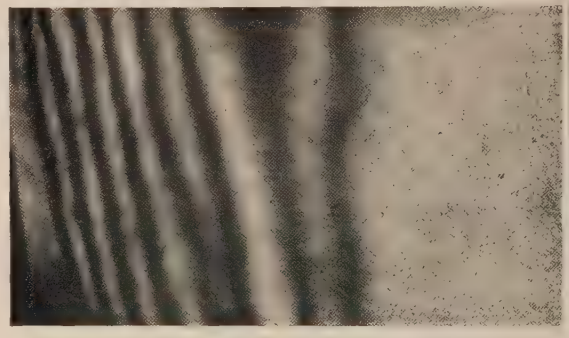


Fig. 13. Hippopotamus, oberer Eckzahn, Tangentialschliff durch das gestreifte Dentin zwischen gekreuzten Nikols: wandernde Auslöschungsstreifen. 25:1.

Richtungswechsel erfolge ganz allmählich, entspreche gewissermaßen einer fortschreitenden Drehung der Fibrillenrichtung um die Zahnradien als Achsen. Angesichts der überaus scharfen Tangentialgrenzen der Lamellen am Längs- und Querschliff halte ich das nicht für zutreffend; vielmehr muß die Richtungsänderung der Fibrillen längs dem Zahnradius ziemlich schroff vor sich gehen. Anders aber verhält es sich mit dem Wechsel des Fibrillenverlaufs in tangentialer Richtung des Zahnes: gemäß dem allmählichen Übergang heller Streifen in dunkle auf Quer- und Radialschliff (s. o.) müssen an den betreffenden Stellen Fibrillen aus der longitudinalen in die zirkuläre Richtung allmählich einschwenken. Das bezeugen auf dem Flachschliff die wandernden Auslöschungsstreifen; bei dieser Schnittrichtung verlaufen die Fibrillen teils längs, teils quer zur Zahnachse, teils in vermittelnden Richtungen. Das Bild wird freilich

dadurch verwickelter, daß die Lamellen in Mantelebenen des Zahnes gekrümmt sind, demnach im Tangentialschliff meist nur abschnittsweise getroffen werden, so daß in radialer Richtung aufeinanderfolgende Lamellen hier und dort nebeneinander liegen oder sich überlagern.

Wesentlich verwickelter liegen die Verhältnisse beim Stoßzahn des Elefanten, der beim Durchbruch an der Spitze einen bald abgenutzten Schmelzbelag trägt, im übrigen aber mit Cement bedeckt ist. Nach Gebhardt (1900; 1906*) bietet der Querschnitt im Dentin (neben den gewöhnlichen konzentrischen Schichtlinien) zwei sehr regelmäßig sich durchkreuzende Systeme von Kurven dar, die schon mit bloßem Auge deutlich zu erkennen, freilich nicht in allen Fällen vollkommen ausgebildet sind. Die Kurven beginnen tangential an der Peripherie, wo sie sich unter stumpfem Winkel überschneiden, so daß rhombische Felder entstehen; nach innen hin nimmt der Winkel ab, wird annähernd zu einem rechten, bis schließlich die Kurven — wo der Pulpakanal eng ist — sich asymptotisch dem Mittelpunkt nähern, nachdem sie etwa zwei Querschnittsquadranten durchlaufen haben; so erinnert das Bild an einen guillochierten Uhrdeckel. Radialschnitte zeigen abwechselnd helle und dunkle Längsstreifen, Tangentialschnitte eine Längsstreifung, die nach den Zahnrändern zu an Breite abnimmt (Übergang in den Radialschnitt), nach der Zahnachse hin aber einer Maserung oder Flammung Platz macht.

Zwischen gekreuzten Nikols leuchten die Kurven auf dem Querschnitt hell auf (Fig. 14 und 15),

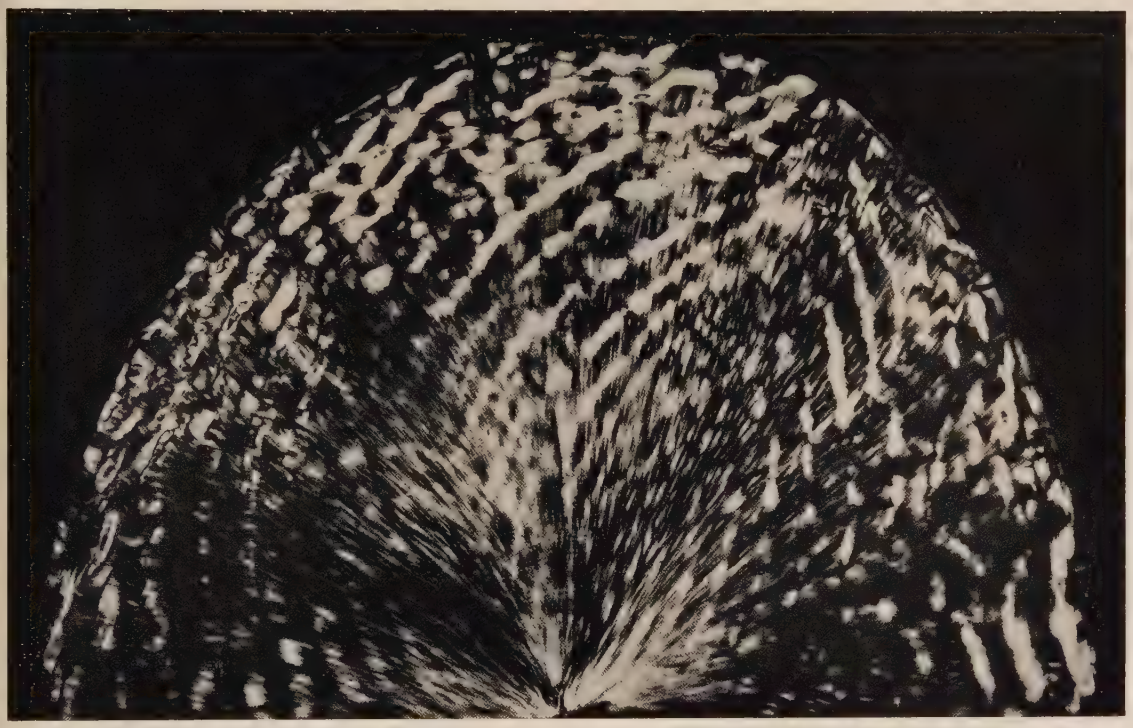


Fig. 14. Elephas africanus, entkalkter Querschliff durch einen 62 cm langen Stoßzahn (nahe der Spitze) zwischen gekreuzten Nikols: Dentinstruktur. 9:1.

und zwar in der Peripherie stärker als nach der Mitte des Zahnes zu. Überschneidungen freilich sehe ich an meinen Präparaten (Proben vom oberen und unteren Ende eines 62 cm langen Stoßzahnes von Elephas africanus) im polarisierten Licht weniger ausgeprägt als bei Betrachtung der Schliffe mit bloßem Auge. Vielmehr erscheinen hier die Kurven der einen Schar, dort die der anderen besser ausgebildet, jeweils getrennt durch dunkle Zwischenräume (Fig. 14). Jede Kurve zerfällt mehr oder minder ausgesprochen in helle, tangential gestreckte Flecken, die vor allem in der Peripherie des Schliffes zerschlitzt auslaufen (Fig. 16 oben). Ja, an manchen Stellen (Fig. 16 unten) treten die Kurven hinter einer Anordnung der Flecken in radiale Reihen fast ganz zurück. Die Doppelbrechung ist nach Gebhardt (1900) am stärksten an den Schnittpunkten der Kurven, während die rhombischen Felder unter allen Azimuten dunkel bleiben. Die Auslöschung erfolgt nach der Tangente der Zahnoberfläche, und das Vorzeichen ist positiv in bezug auf diese Richtung — wobei freilich im einzelnen manche Abweichungen zu beobachten sind, so die mit der Wellung der Schichtlinien zusammenhängende Radialstreifung (Fig. 14, Umgebung des Mittelpunktes).

Gebhardt (1900, 191, 352) deutet das Querschnittsbild so, daß die Fibrillen in den Kurven nach deren Länge und annähernd in der Schliffebene (also senkrecht zur Zahnachse) verlaufen, in der Mitte der rhombischen Felder aber parallel der Zahnachse; zwischen diesen beiden Gebieten findet ein allmählicher Übergang durch schrägen, gebogenen und gekreuzten Faserverlauf statt; in den Kurvenschnitt-

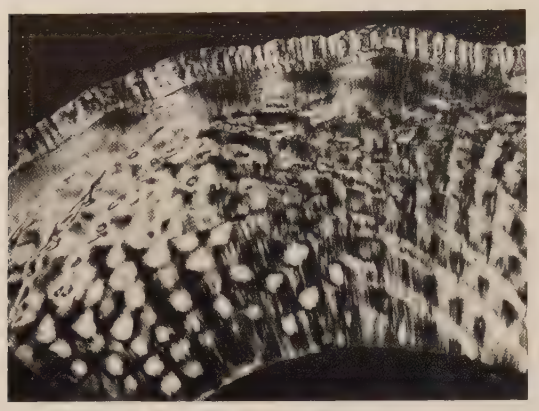


Fig. 15. Elephas africanus, entkalkter Querschliff durch einen 62 cm langen Stoßzahn (7 cm vom basalen Ende), zwischen gekreuzten Nikols: oben Cement, darunter Dentin. 7:1.

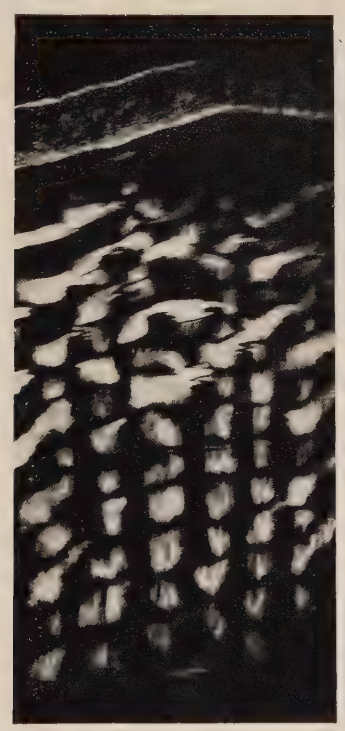


Fig. 16. Elephas africanus, entkalkter Querschliff durch einen 62 cm langen Stoßzahn, nahe dem basalen Ende, zwischen gekreuzten Nikols: oben Cement, darunter Dentin. 10:1.

punkten, den Maxima der Doppelbrechung, soll die optische Achse aber tangential verlaufen. Weiter meint Gebhardt (1900, 206—209), das Querschnittsbild des Elefantenstoßzahnes ergebe sich, wenn man zwei Fibrillensysteme der Art, wie der Querschnitt des Flußpferddentins sie darbietet (s. hier S. 210) sich durchkreuzen lasse, und zwar so, daß die Streifen nicht

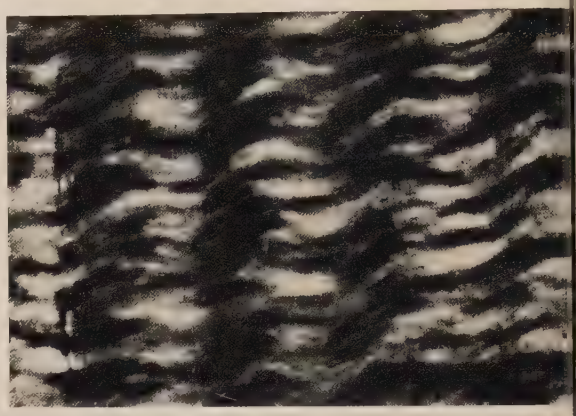


Fig. 17. Elephas africanus, Längsschliff durch einen 62 cm langen Stoßzahn, nahe der Spitze, zwischen gekreuzten Nikols in Normallage. 15:1.

mehr parallel der Zahnoberfläche, sondern schräg dazu und symmetrisch zum Zahnradius stehen.

Ich habe Bedenken, ob diese Auffassung zu Recht besteht: eine wirkliche Durchkreuzung zweier Fibrillensysteme in engsten Bereichen, wie das Schema bei Gebhardt (1900, Fig. 17) sie darstellt, könnte wegen der Raumbeanspruchung nur unter erheblicher Verringerung der Fibrillenzahl in den Schnittpunkten der Kurven vor sich gehen, und es ist mir unverständlich, wie Fibrillenverlauf längs den Kurven (s. o.) mit Auslöschung parallel der Tangente verträglich ist.

Gebhardt (1900, 182f.) findet auch den Radial- und Tangentialschliff in Einklang mit seiner Auffassung. Den Radialschnitt vergleicht er dem entsprechenden beim Flußpferd. Auch ich habe auf dem Radialschliff schmale, längsgestellte annähernd isotrope Streifen von begrenzter Länge gesehen, also Anteile mit Fibrillenverlauf quer zur Zahnachse; aber diese Stellen sind spärlich und nehmen vor allem nach dem Zahninnern zu rasch ab. Offenbar entsprechen sie den stark doppelbrechenden Anteilen des Querschliffs, also den Kurven. Der Hauptanteil des Zahnbeins aber wirkt kräftig doppelbrechend, und zwar positiv in bezug auf die Zahnachse, bezeugt also längs verlaufende Fibrillen. Aber in Normallage löscht der Radialschliff nur unvollkommen aus; es entsteht eine Wellenzeichnung (Fig. 17), entsprechend den Zahnbeinkanälchen, die in dieser Schnittrichtung in großen Biegungen verlaufen (anscheinend in Zusammenhang mit dem periodenweise erfolgenden Vorschieben des Zahnes); die Längsfibrillen können also nicht ganz gestreckt sein. Der Tangentialschliff zeigt unvollkommene Auslöschung, wirkt im allgemeinen positiv in bezug auf die Zahnachse, aber bietet in Normallage wandernde Auslöschungsstreifen dar, die Gebiete verschiedenen Vorzeichens trennen, eine Folge des wechselnden Fibrillenverlaufs von Ort zu Ort.

Im ganzen habe ich an meinem Material den Eindruck gewonnen, daß senkrecht zur Zahnachse verlaufende Fibrillenzüge nur im äußeren Teile des Querschnittes vorkommen. Die doppelbrechenden Kurven dürften meist auf Schrägstellung der Fibrillen gegen die Zahnachse zu beziehen sein.

Nach Gebhardt (1906*) erhält man die Kurven auf dem Querschnitt des Elefantenstoßzahns, wenn zwei auf dem Pulpakegel aufgetragene Scharen von

Linien, die sich unter gleichbleibendem spitzem Winkel symmetrisch zu den Mantellinien des Kegels durchkreuzen, auf die Kegelbasis projiziert werden. In dieser Konstruktion kommt zunächst zum Ausdruck, daß die äußeren Teile des Zahnquerschnittes (mit größerem Radius) von tiefer gelegenen Stellen des Pulpakegels stammen als die inneren. Man stelle sich vor, ein um die Kegelbasis gelegter Ring würde parallel mit sich selbst und zur Kegelachse gegen die Spitze hin bewegt (wie es dem Vorrücken einer Stelle des Dentins beim Vorwärtsschieben des Zahnes aus der Alveole entspricht) und die Schräglinien auf dem Kegel erzeugten parallel zu ihnen laufende kollagene Fibrillen; dann kämen auf der Fläche des Ringes unter stetiger Zunahme seiner Wandstärke die Kurven mit schräg zur Zahnachse ziehenden Fibrillen zum Vorschein. Die Kurvenzeichnung beruht also einerseits auf einer regelmäßigen Verteilung von Stellen in der Odontoblastenlage, die Dentin einer bestimmten Faserungsrichtung liefern, und andererseits auf der Vorwärtsbewegung des Zahnes aus der Alveole. Tatsächlich sieht man auf der Innenfläche des Zahnes eine zarte Zeichnung (gewissermaßen einen Abdruck dieses Pulpamosaiks), die Gebhardt als ein Netz mit sehr spitzen Maschen beschreibt.

Gebhardt (1900; 1906*) sieht in den Querschnittskurven den Ausdruck einer Struktur von höchster Elastizität gegen radial im Querschnitt verlaufende Spannungen bei starker Herabsetzung der Spaltbarkeit des Zahnes in allen Richtungen. Und er ist geneigt, diese Struktur mit den Bewegungen in Zusammenhang zu bringen, die der Stoßzahn in seiner Alveole bei Beanspruchung erleidet: sie verschieben den (nach einer Beobachtung Cuvier's) der Odontoblastenlage nur locker anliegenden Dentinkegel gegen die unbewegliche Pulpa. Bei Achsendrehung des Zahnes um einen bestimmten Betrag entspricht der größten Pulpadicke das Höchstmaß der Verschiebung (gemäß der Größe des wirksamen Radius), weshalb die Kurven in der Peripherie des Querschnittes am besten ausgebildet sind. Jedoch betrachtet Gebhardt (1906*) die Bewegung des Zahnes in seiner Alveole nicht als unmittelbare Ursache für den Wechsel der Fibrillen- und Kanälchenrichtung, sondern nur als auslösenden Vorgang. Offenbar spielen hier ererbte Verhältnisse eine Rolle.

2. Anordnung der Kristallite.

a) Abhängigkeit von den Fibrillen. Die optische Achse der Kristallite des Hydroxylapatits folgt im allgemeinen dem Zuge der kollagenen Fibrillen, wie schon früher betont; denn ausgekochte und dann aufgehellte Schliffe bieten im großen ganzen das gleiche Polarisationsbild dar wie unveränderte; nur ist das Vorzeichen umgekehrt (s. I. Teil S. 238). So erscheint etwa, nach Beseitigen des Kollagens, auf dem Querschliff einer Zahnwurzel (Fig. 18) ein negatives Kreuz — statt des positiven (vgl. Fig. 3) —, auch hier im Umkreis der Pulpa besser ausgeprägt als in den äußeren Teilen.

Nach dem Auskochen wird die Auslöschung der Schliffe im einzelnen viel unregelmäßiger als vorher. Es handelt sich um Abweichungen der Kristallitanordnung vom Zuge der kollagenen Fasern, die bei Diagonallage in der allgemeinen Helligkeit untergehen, bei Annäherung an die Auslöschstellung aber zum Vorschein kommen. Außer den Fibrillen wirken nämlich auch andere Bestandteile der organischen Grundsubstanz orientierend auf die

Fig. 18. Katze, Backzahn, ausgekochter Querschliff durch die Wurzel, in Zimtöl, zwischen gekreuzten Nikols: Doppelbrechung der Erdsalze (negatives Polarisationskreuz); außen Cement. 20:1.

Kalkabscheidung, oder es bringt gar der Kalk eigenes Ordnungsbestreben mehr oder minder zur Geltung, wie im folgenden näher ausgeführt wird.

b) Abhängigkeit von den Dentinkanälchen. Zunächst leuchten an ausgekochten Längsschliffen (Fig. 19) noch Streifen längs den Zahnbeinkanälchen auf, wenn der übrige Schliff schon dunkel ist. Ohne Zweifel können also auch die Kanälchen einen Einfluß auf die Anordnung der Kristallite ausüben. Ja, Keil (1934, 636) fand das Vorzeichen der Doppelbrechung solcher Stellen bei menschlichen Zähnen negativ in bezug auf die Kanälchen. Somit besitzen die Kanälchen einen Mantel mit besonderer Orientierung der Kristallite, der nach Keil wohl der Neumann'schen Scheide entspricht. Daß in diesem Bereich besondere Fibrillen verlaufen[12]), ist nach Keil (1939a) nicht wahrscheinlich (s. aber S. 223). Besonders auffallend fand ich die Orientierung der Kalksalze längs den Kanälchen auf ausgekochten Querschliffen des Narwalstoßzahnes (Fig. 20), welche Schnittrichtung überhaupt zur Untersuchung dieser Verhältnisse am günstigsten sein dürfte, weil der nach den Fibrillen orientierte Kalk, senkrecht zur optischen Achse getroffen, am wenigsten zur Geltung kommt. Hier boten sich lange, dicke und dünne negative Streifen dar, die einzelnen Kanälchen oder Bündeln von solchen zugehörten.

[12]) Nach R. v. Saal (Beobachtungen über den feineren Bau des menschlichen Zahnbeins, Z. Zellforschg. **11**, 638—657, 1930) sollen sich in den Neumann'schen Scheiden des menschlichen Dentins Längsfasern mit Silber darstellen lassen.

Fig. 19. Katze, Backzahn, ausgekochter Längsschliff durch die Wurzel, zwischen gekreuzten Nikols in Normallage: Doppelbrechung der Erdsalze, streifige Züge längs den Zahnbeinkanälchen und Halbmonde. 650:1.

Fig. 20. Monodon, Stoßzahn, ausgekochter Querschliff, in Zimtöl: Anordnung der Erdsalze in Abhängigkeit von den Zahnbeinkanälchen. 370:1.

c) Globuli und Halbmonde. Noch bemerkenswerter ist das Globulardentin und seine Abwandlungen. Wie bereits 1850 Czermak[13]) erkannte, können die Erdsalze in der organischen Grundsubstanz des Zahnbeines zunächst als Kügelchen (Globuli) auftreten, die sich vergrößern und schließlich miteinander verschmelzen; oft aber bleiben zwischen ihnen unverkalkte Stellen, Interglobularräume, so vor allem in einer Zone nahe der Zahnoberfläche, die als Tomes'sche Körnerschicht bekannt ist; auch die Owen'schen Konturlinien verdanken ihre Ausprägung schichtweise gehäuften Interglobularräumen. Die kollagenen Fibrillen setzen sich durch die Kugeln und ihre Zwischenräume hindurch fort — wie aus der im wesentlichen unveränderten Doppelbrechung solcher Stellen an gewöhnlichen Schliffen hervorgeht (v. Ebner 1891, 227) —, ebenso die Zahnbeinkanälchen. Die Globuli verdrängen also nicht etwa das organische Material bei ihrem Wachstum, sondern schließen es unter Erhaltung seiner Struktur ein.

Die Kugeln wurden von verschiedenen Forschern als Calcosphäriten bezeichnet, jedoch schien gegen eine solche Deutung der Mangel eines Sphäritenkreuzes zwischen gekreuzten Nikols zu sprechen; bot sich doch die Doppelbrechung im Bereich der Kugeln nicht anders dar wie sonstwo (v. Ebner 1891; 1902, 77—78). A. Keil (1934) hat aber gezeigt, daß an ausgekochten und aufgehellten Schliffen menschlicher Zähne negative Polarisationskreuze in den Globuli zutage treten, womit ihre Calcosphäritennatur erwiesen ist; im unveränderten Schliff wird das Polarisationskreuz von der Doppelbrechung des Kollagens übertönt. Die negativen Kristallite liegen also in den Globuli mit der optischen Achse radial zum Zentrum. Wie bereits im I. Teil (S. 241) erwähnt, spricht die sphäritische Abscheidung des Kalkes für eine nach der optischen Achse gestreckte Gestalt der Kristallite, da man in Sphärokristallen aus einachsigem Material mit radialer Lage der optischen Achse nadelige Elemente erwarten darf. Übrigens kann der orientierende Einfluß der Kanälchen nach Keil (1939a, 356) sich auch innerhalb der Sphäriten, die sie durchziehen, geltend machen.

Schon im gewöhnlichen Licht sieht man an Schliffen — und bereits 1840/45 hat das Owen[14]) bei menschlichen Zähnen, aber auch bei denen von Schimpanse, Nashorn, Pteropus, Dugong beobachtet und Abbildungen solcher „Dentinzellen" gegeben —, aber auch an gefärbten Schnitten durch entkalktes Zahnbein eigentümliche als Arkaden oder Halbmonde bezeichnete Bildungen. Besonders auffällig werden sie nach Cape & Kitchin (1930) zwischen gekreuzten Nikols, was diese Autoren als eine verstärkte Abscheidung der Kalksalze an diesen Stellen deuteten. Nach A. Keil (1934; 1935; 1938;

[13]) I. Czermak, Beiträge zur mikroskopischen Anatomie der menschlichen Zähne. Z. Zool. 2, 297—322 (1850).

[14]) R. Owen, Odontographie (London 1840/45).

1939a), der die Halbmonde näher erforscht hat, finden sich im gewöhnlichen Längsschliff menschlicher Zähne aber auch bei zahlreichen Säugern (z. B. Paarhufern, Carnivoren, Backenzähne der Nager) weithin im Dentin verbreitet Stellen mit gesenkter oder aufgehobener Doppelbrechung von parabolischem Umriß, wobei der Scheitel der Parabel stets gegen die Zahnoberfläche gerichtet ist und ihre Achse senkrecht zu den Schichtlinien des Dentins steht. Die Größe der Halbmonde, auf deren Bereich zahlreiche Dentinkanälchen entfallen, — beim Menschen beträchtlich, in den Hauern des männlichen Hausschweins viel kleiner — nimmt mit der Entfernung von der Zahnoberfläche zu. In kollagenfreien aufgehellten Längsschliffen (vgl. Fig. 21) erweisen sich die Arkaden als Orte gesteigerter Doppelbrechung. Also gehört diese Struktur der anorganischen Grundlage des Zahnbeins an; an gewöhnlichen Schliffen wird ihre optische Wirkung durch die Anwesenheit des Kollagens mehr oder minder gesenkt. Bei einer gewissen Stellung ausgekochter Schliffe zu den Schwingungsrichtungen der Nikols zeigen die meisten Arkaden zwei geschweifte dunkle Bogen, die sich durchkreuzen und bei Drehung des Tisches wandern (Fig. 21), also eine Art verzerrtes Sphäritenkreuz — von negativem Vor-

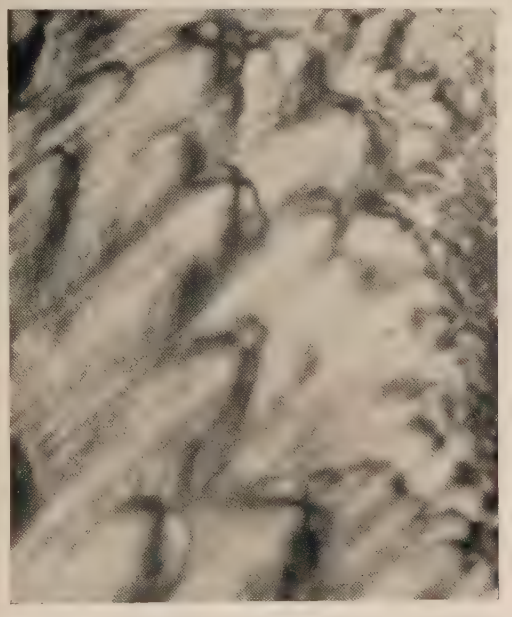


Fig. 21. Mensch, Zahnlängsschliff, ausgekocht, zwischen gekreuzten Nikols: Sphäritenkreuze der Halbmonde. 232:1. (Nach A. Keil, 1934, Fig. 13).

zeichen wie bei den Globuli —, dessen Mittelpunkt wechselnde Entfernung vom Bogen hat; in Diagonallage verschwindet das Kreuz. An Tangentialschliffen mit quer getroffenen Kanälchen (Fig. 22) treten die Kreuze unverzerrt mit großer Deutlichkeit hervor. An vielen Stellen sind geradlinige bzw. winkelig geknickte Grenzen (s. Pfeile in Fig. 22) zwischen den Bereichen benachbarter Halbmonde sichtbar; sie kommen durch gegenseitige Wachstumsbegrenzung benachbarter Sphäriten zustande. Nach Keil haben die Halbmonde eine Gestalt ähnlich einem Rotationsparaboloid, bisweilen, so beim Hundezahn, mehr die Form von Säulen mit halbkugeliger Endfläche. Gemäß ihrer Optik sind die Halbmonde als eine Abwandlung der Globuli zu betrachten, zu denen auch Übergänge bestehen.

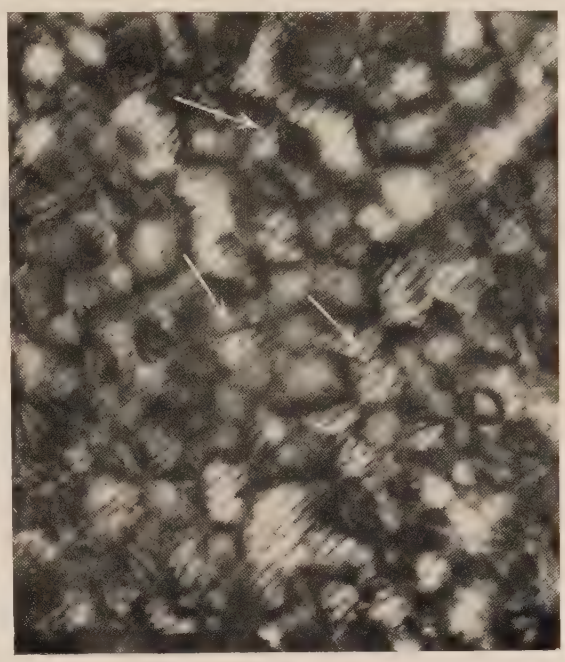


Fig. 22. Mensch, Weisheitszahn, Tangentialschliff des Kronenteils, ausgekocht: Sphäritenkreuze der Halbmonde. 232:1. (Nach A. Keil, 1934, Fig. 9.)

Bei einem Imbibitionsversuch am ausgekochten Längsschliff durch die Wurzel eines Backzahnes der Katze gelang es mir nicht, das Vorzeichen der Halbmonde mit Flüssigkeiten verschiedener Brechzahl umzukehren; es war sowohl in Alkohol wie in Zimtöl negativ, was die große Dichtigkeit des sphäritisch ausgefällten Kalkes erweist.

Bei der Bildung der Globuli setzt die Verkalkung augenscheinlich über ein gewisses Gebiet hin zu gleicher Zeit an zahlreichen Stellen ein und die entstandenen Sphäriten wachsen allseitig weiter, bis sie sich gegenseitig begrenzen. Die Halbmonde dagegen sind „einseitig offene Sphäriten", deren Vergrößerung infolge von Raumbeschränkung alsbald nur noch nach dem Inneren des Zahnes fortschreiten kann. Die jeweils erst abgelagerten Erdsalze fallen also in sphäritischer Anordnung (Globuli, Arkaden) aus, die bei weiterer Verkalkung sich allmählich verliert, indem der orientierende Einfluß der kollagenen Fibrillen sich in steigendem Maße bemerkbar macht; bei Beginn eines neuen Verkalkungsschubes treten wieder Globuli bzw. Halbmonde auf usf. (Keil 1939a).

Die sphäritische Kalkablagerung unterscheidet nach Keil (1939a) das Zahnbein (vieler Säuger, wie ich einschränkend zufüge) auffallend von dem verwandten Knochengewebe, in dem die Kristallite der Erdsalze so gut wie vollkommen dem Zuge der kollagenen Fibrillen folgen; freilich habe ich auch

an ausgekochten und aufgehellten Knochenschliffen gewisse Störungen im Umkreis der Höhlen, in denen die Zellen liegen, beobachtet. Allgemein weist sphärokristalline Abscheidung auf überstürzte Kristallisation hin, und es wäre vorstellbar, daß der orientierende Einfluß der Fibrillen erst mit dem Absinken der Sättigung der Kalklösung (durch voraufgegangene Bildung von Globuli) zur Geltung kommt.

Dem Dentin der Nagezähne (Maus, Ratte, Hamster, Siebenschläfer, Eichhörnchen, Nutria, Kaninchen) fehlen nach Keil (1939a) Halbmonde durchweg, wenn sie auch nach seiner Meinung vielleicht bei pathologischen Zuständen und in der Prädentinzone vorhanden sein dürften, was dann freilich „Umbauvorgänge" (sonst nirgends bekannt!) in der Zeit zwischen der Dentinbildung und -abnutzung voraussetzen würde. Keil neigt zur Auffassung, daß die streng den kollagenen Fibrillen folgende Anordnung der Kristallite im Dentin der Nagezähne mit deren eigentümlichen Funktion zusammenhänge.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß Vorkommen von „Interglobularräumen" nicht unbedingt ein Zeichen sphäritischer Verkalkung zu sein braucht. Denn auch dann könnten die Erdsalze in rundlichen, in kugeliger Form sich vergrößernden Portionen auftreten, wenn die feinbauliche Orientierung der Kristallite von den Fibrillen bestimmt wird. So sah ich z. B. im Stoßzahn des Narwals (s. S. 220) trotz massenhaft vorhandener Interglobularräume am ausgekochten Schliff keine Polarisationskreuze. Ohne nähere Prüfung der Optik besagen also Interglobularräume nur das Vorliegen mangelhaft verkalkter Stellen der Grundsubstanz (s. auch Anm. 11 S. 208: spaltenartige „Interglobularräume" in Abhängigkeit vom Verlauf der v. Korff'schen Fasern).

B. Sekundäres Zahnbein.

Das „sekundäre Dentin" (s. I. Teil S. 243) bietet manche Unregelmäßigkeiten seines Aufbaues dar — abweichende Verlaufsrichtung von Fibrillen und Kanälchen, Mangel der letzten, Einschluß von Gefäßen usw. —, die auch im polarisierten Licht seine scharfe Trennung vom primären Zahnbein erlauben (Abbildung sekundären Zahnbeins zwischen gekreuzten Nikols bei Keil 1939, Fig. 6). Aber einer näheren Besprechung bedarf das Auftreten der eigenartigen Kugeln aus sekundärem Dentin.

Bei den Eckzähnen des Walrosses (Trichechus rosmarus) regelmäßig, als gelegentliches Vorkommnis bei den Stoßzähnen des Elefanten, aber auch bei Zähnen des Pottwals wird nach Gebhardt (1900) die Pulpahöhle vom distalen Ende her mit einer Masse erfüllt, die zahlreiche kugelige oder warzige Gebilde enthält. Cuvier neigte zur Auffassung, diese „substance globuleuse" entstünde durch eine Art Kristallisation des Kalkes in der Pulpa, und Adloff (1930, 210—211) glaubte, nach den Polarisationskreuzen in den Kugeln des Walrosses auf Calcosphäriten schließen zu sollen. Aber schon Gebhardt (1900, 202—205, 228—229) hatte die fraglichen Gebilde als Dentinkugeln mit tangentialem Fibrillenverlauf erkannt: sie besitzen nämlich gegen den Mittelpunkt hin sich vergabelnde Zahnbeinkanälchen, die freilich oft spärlich sind — was den Kugeln hohe Durchsichtigkeit im Vergleich zum gewöhnlichen Dentin verleiht — und zeigen weiter negative Polarisationskreuze, die gemäß meinen Befunden bei Trichechus auch nach Entkalkung bestehen bleiben, also unzweifelhaft dem Kollagen ihren Ursprung verdanken (s. auch unten Keil 1934).

Fig. 23 mag die Eigenart des sekundären Dentins beim Walroß versinnlichen: Die Kugeln haben etwa $^1/_4$—1 mm Durchmesser und sind gegen die Umgebung meist gut abgesetzt, hier und da aber zu Gruppen verbunden. Von allen Seiten her dringt das gewöhnliche Dentin zwischen sie ein, so daß nur kleine Lücken als Reste der Zahnhöhle übrig bleiben. Offenbar liegen die Kugeln zunächst frei in der Pulpa und werden mit deren Verengung schließlich vom primären Dentin umwachsen. In diesem (vgl. Fig. 23 oben) begegnet

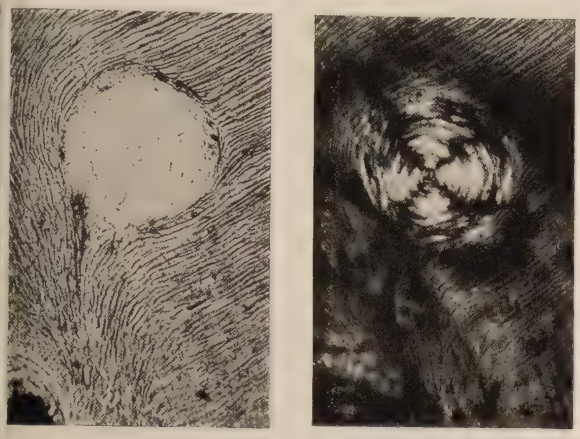
Fig. 23. Trichechus rosmarus, Eckzahn quer zwischen gekreuzten Nikols: sekundäres Dentin in der ehemaligen Zahnhöhle, Zahnbeinkugeln mit (negativem) Polarisationskreuz. 16:1.

man auch vereinzelten Kugeln, denen die Zahnbeinkanälchen ausweichen, um hinter ihnen wieder zusammenzuschließen (Fig. 24a und b).

Im zahnärztlichen Schrifttum[15]) wird die Auffassung vertreten, daß Dentinkugeln, die in sehr früher Zeit der Entwicklung entstehen, Abschnürungen der Odontoblastenlage ihren Ursprung verdanken, während nach längst abgeschlossener Zahnbildung eine nachträgliche Umwandlung bisher indifferenter Pulpazellen in Odontoblasten möglich erscheint. Der letzte Vorgang spielt nach G. Jasswoin[16]) auch bei der Histogenese normalen Dentins eine wesentliche Rolle, indem ein Teil

[15]) Euler-Meyer, Pathohistologie der Zähne (München 1927).

[16]) G. Jasswoin, Beiträge zur vergleichenden Histologie des Blutes und des Bindegewebes. X. Über die Genese einiger Grundsubstanzen. Z. mikrosk.-anat. Forschg **32**, 469—505 (1933).



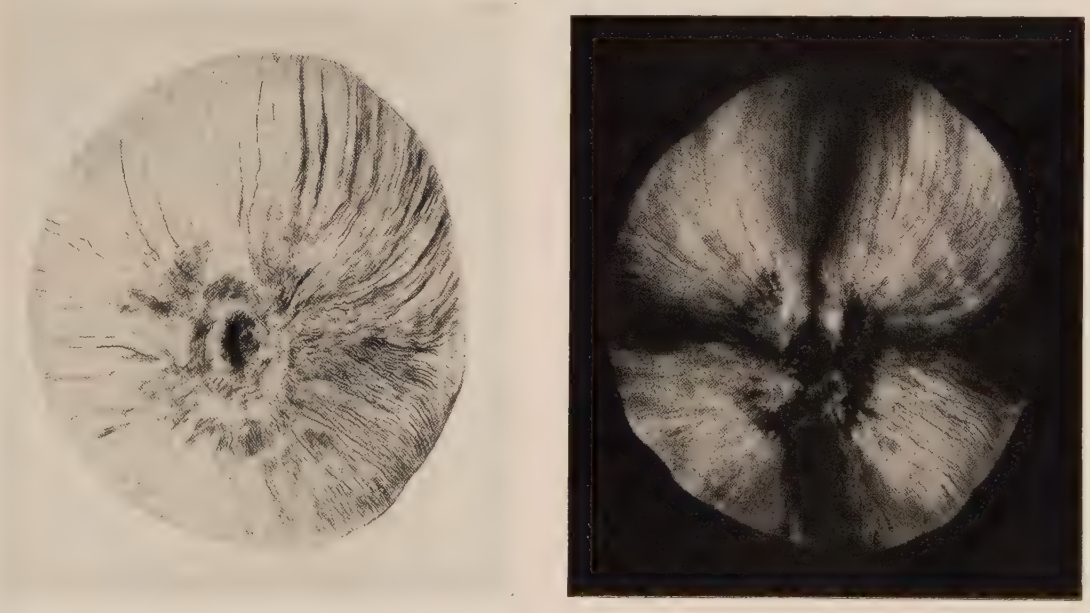
a b

Fig. 24. Trichechus rosmarus, Eckzahn quer, Zahnbeinkugel im primären Dentin: a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. 123:1.

der Odontoblasten untergeht und durch Elemente aus der „kambialen" Schicht der Pulpa ersetzt wird. Für die Beurteilung dieser Verhältnisse beim Eckzahn von Trichechus dürfte zu beachten sein, daß hier ein dauernd wachsender Zahn mit unablässig tätiger Odontoblastenlage vorliegt. Dann macht die Annahme, daß von der Odontoblastenlage Ballen von Zellen sich abschnüren, deren distale (dentinliefernde und den Tomes'schen Fortsatz tragende) Flächen einwärts gerichtet sind, am einfachsten die Kugelgestalt und die regelmäßige Auflagerung konzentrischer Schichten bei den Dentikeln verständlich, ebenso die radiäre Anordnung der in zentripetaler Richtung

Fig. 25. Elephas africanus, Zahnbeinkugeln (sekundäres Dentin) aus dem Längsschliff eines Stoßzahnes zwischen gekreuzten Nikols. 20:1.

sich verzweigenden Kanälchen. Die Bildung der Kugeln würde also erinnern an jene der Perlen bei den Mollusken: hier geraten Zellen des schalenliefern-



a b

Fig. 26. Rind, Schliff durch eine freie Zahnbeinkugel aus der Pulpa eines Molaren: a im gewöhnlichen Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. Präparat und Aufnahme von Dr. A. Keil-Berlin. Etwa 30:1.

den Mantelepithels in das anstoßende Bindegewebe und werden zu „Perlsäcken", die in ihrem Inneren die Schalenstoffe konzentrisch geschichtet zur Abscheidung bringen. Und wie durch Verschmelzung der Säcke nahe beieinander gelegener Perlen Mehrlingsbildungen mit gemeinsamen äußersten Schichten entstehen, so dürften auch die entsprechenden Gebilde unter den Dentinkugeln zustande kommen.

Mitten in den Kugeln von Trichechus findet man oft unregelmäßig schollige, nicht von Zahnbeinkanälchen durchsetzte Gebilde als die ersten Anfänge der Dentinabscheidung; bisweilen aber erstreckt sich die konzentrische Schichtung praktisch bis zum Mittelpunkt der Kugel. Zwischen gekreuzten Nikols sieht man im Durchschnitt der Kugel öfter helle und dunkle Schichten miteinander abwechseln, was auf eine entsprechende Änderung der Fibrillenrichtung hinweist (vgl. Abb. 24).

Im Stoßzahn des Elefanten (Fig. 25) sind die Kugeln bedeutend größer als beim Walroß, oft von walzenförmiger Gestalt, die Kanälchen auffallend reich verzweigt, ihr Verlauf nach Gebhardt (1900) zwar im allgemeinen radiär, aber schwer zu entwirren, die Schichtung wenig ausgeprägt.

Gebhardt (1900, 219) hat auch im Stoßzahn eines Ebers eine große Zahnbeinkugel beobachtet, die im Polarisationsmikroskop abwechselnd helle und dunkle Schichten auf dem Querschnitt darbot, von denen im gewöhnlichen Licht die ersten gestreift (längsgetroffene Fibrillen), die zweiten punktiert (quergetroffene Fibrillen) erschienen.

Herr Dr. A. Keil-Berlin stellte mir freundlichst Photogramme (Fig. 26a und b) eines freien Dentikels aus einem Backzahn vom Rind zur Verfügung, der schon beim Schütteln des trockenen Zahnes zu „hören" war. Die Kugel von etwa 2 mm Durchmesser läßt am Schliff zwischen gekreuzten Nikols prachtvoll das (negative) Polarisationskreuz erkennen (Fig. 26b).

Auch bei menschlichen Zähnen finden sich ähnliche kugelige Bildungen aus sekundärem Dentin mit negativem Polarisationskreuz, deren Natur Keil (1934) durch vergleichende Untersuchung in gewöhnlichem Zustand und nach Entkalken sichergestellt hat. Wie reich derartige „Dentikel" gelegentlich zur Entwicklung kommen, lehren Abbildungen eines menschlichen Molars in gewöhnlichem und polarisiertem Licht bei H. Petersen (1935: Abb. 534 und 537).

C. Besondere Formen des Zahnbeins.

Nur in wenigen Fällen ist es möglich, aus der Struktur einer vorliegenden Dentinprobe mit Sicherheit ihre Herkunft von einem bestimmten Säuger zu erschließen. Denn im Gegensatz zu der mannigfachen Gestaltgebung der Zähne in dieser Klasse, die ein systematisches Merkmal ersten Ranges liefert, wechselt der Bau des Zahnbeins nur nach Reichtum oder Armut, Kaliber, Verlaufs- und Verzweigungseigentümlichkeiten der Kanälchen, nach der stärkeren oder schwächeren Ausbildung und Verteilung von Interglobularräumen, Globuli und Halbmonden. Die sehr auffallenden Vorkommnisse stark wechselnden Fibrillenverlaufes (S. 208) freilich, die beim Elefanten ihre höchste Spezifität erreichen (Kurven!), erlauben mindestens das Elfenbein bei typischer Ausbildung und geeigneter Schnittrichtung schon an kleinen Stücken mit Sicherheit zu erkennen. Auch das Verhalten der von Korff'schen Schicht kann Anhaltspunkte geben.

1. Orycteropus.

Als Ausnahme von diesem eintönigen Verhalten des Säugerdentins ist zunächst das Dentin des Erdferkels (Orycteropus) zu nennen, dessen säulenförmige, schmelzlose, aber mit einer Rinde von Cement versehenen, ständig wachsenden Zähne aus dicht aneinandergefügten Röhren von prismatischem Querschnitt bestehen, die parallel zur Zahnachse verlaufen. Offenbar kommt diese merkwürdige Beschaffenheit des Dentins der „Tubulidentata" durch Aufteilung der Pulpa (Faltungs- usw. Vorgänge der Odontoblastenlage) zustande. Nach W. J. Schmidt (1940) bietet der Querschnitt jedes Röhrchens im Polarisationsmikroskop ein negatives Kreuz dar (Fig. 27), bei schwacher Doppelbrechung, verhält sich also so, wie sonst ein Zahn im ganzen.

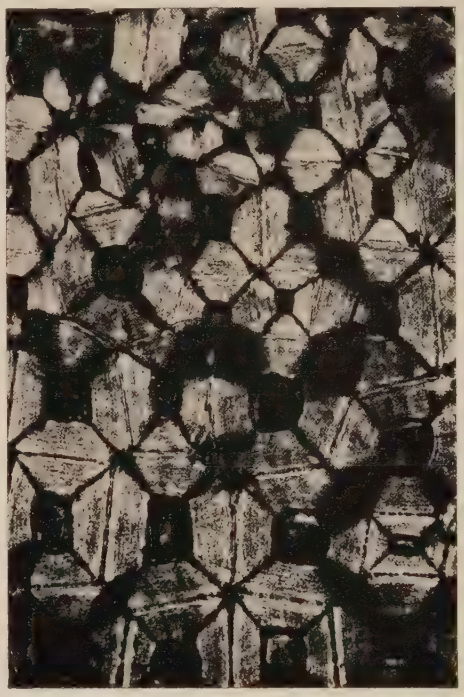
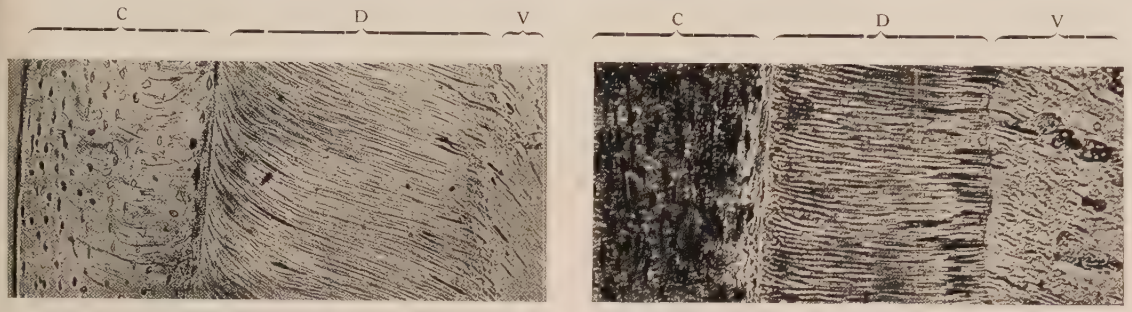


Fig. 27. Orycteropus, Teil eines Zahnquerschliffes zwischen gekreuzten Nikols. 68:1. (Nach W. J. Schmidt, 1940b, Fig. 2.)

Jedoch besteht die Besonderheit, daß jeder Prismenseite ein selbständig auslöschender Sektor entspricht; das ist die Folge der prismatischen Begrenzung der Säulen, der die in Tangentialebenen leicht geneigten Fibrillen folgen müssen. Nahe der Oberfläche jedes Röhrchens wird die Neigung der Fibrillen bzw. Kristallite stärker, was an ausgekochten Schliffen zwischen gekreuzten Nikols als ein hellerer Saum um jedes Prisma zur Geltung kommt. Am Längsschliff, der wie allgemein die stärkste Doppelbrechung darbietet, machen sich auf den Grenzen benachbarter Röhrchen aufleuchtende Längsstränge von Fibrillen bemerkbar, zwischen denen (gemäß der Beobachtung am Querschnitt im polarisierten Licht) Fibrillen und Kanälchen aus einem Röhrchen in das andere übertreten; das hält die Röhrchen fest zusammen.

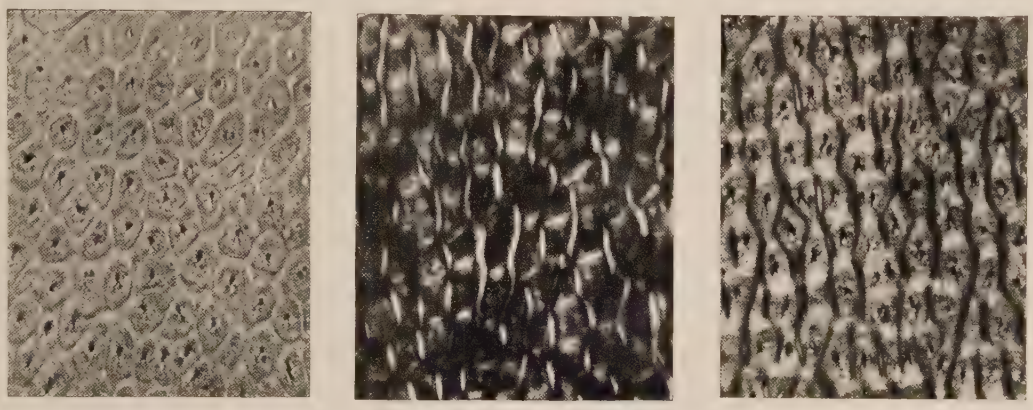
2. Bradypus.

Die ständig wachsenden schmelzlosen Zähne der Faultiere (betr. Bradypus vgl. W. J. Schmidt 1924b, Arsuffi 1938, betr. Choloepus Adloff 1930) lassen sich einer von Cement bekleideten Röhre aus gewöhnlichem, hartem Dentin vergleichen, die einen Zylinder aus weichem sekundärem „Vasodentin" umschließt. Das letzte bildet sich schubweise, in dem Maße, wie die Krone abgenutzt wird, und tritt schließlich auf der Kaufläche zutage; es füllt die Zahnhöhle fast ganz aus, wobei es zum Einschluß der haarnadelförmigen Endschleifen der Pulpagefäße kommt. Die Zahnbeinkanälchen, die im harten Dentin radial und S-förmig geschlungen verlaufen, treten, abwärts gerichtet, bündelweise in das Vasodentin über, um schließlich hier zu verschwinden.



a b

Fig. 28. Bradypus torquatus: a Teil eines Zahnlängs-, b eines Zahnquerschliffes. C Cement, D Dentin, V Vasodentin. 120:1.



a b c

Fig. 29. Bradypus tridactylus, Tangentialschliff durch das harte Dentin: a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols, c dgl. unter Wirkung einer drehbaren $^1/_{16}$-λ-Glimmerplatte: Verhalten der Neumann'schen Scheiden und der dazwischen befindlichen Grundsubstanz. 650:1.

Fig. 28 läßt die gegenseitige Lage von Cement (C), hartem Zahnbein (D) und Vasodentin (V) am Längsschliff (a) und am Querschliff (b) erkennen. Das harte Zahnbein ist ausgezeichnet durch mächtiges Kaliber (vgl. Fig. 29a) der Neumann'schen Scheiden (vgl. I. Teil S. 235), die sich erst nahe der Oberfläche verjüngen und schließlich ganz verschwinden, womit das Auftreten einer dünnen „hellen", peripherischen Dentinschicht zusammenhängt.

Das polarisationsoptische Verhalten des harten Zahnbeins von Bradypus tridactylus und torquatus (W. J. Schmidt 1924b und bisher unveröffentlichte Untersuchungen) zeigt verschiedene Besonderheiten. Zunächst ist auffallend die sehr schwache Doppelbrechung auf dem Längsschliff und weiter, daß das Vorzeichen der Doppelbrechung auf Längs- und Querschliff umgekehrt ist wie in der Regel, nämlich positiv in bezug auf die Dentinkanälchen; nur die „helle Schicht" zeigt das gewöhnliche Verhalten. Die positive Doppelbrechung gehört nicht etwa den Neumannschen Scheiden zu, sondern der dazwischen gelegenen Grundsubstanz, wie vor allem an dünnen Längsschliffen deutlich zu erkennen ist. Dieser Befund läßt sich auch an entkalkten Längsschliffen bestätigen, und er ist also auf Kollagen zu beziehen. Somit liegt hier eine Abweichung von der allgemeinen Regel vor, nach der die kollagenen Fibrillen tangential zur Zahnoberfläche verlaufen. Nach dem Auskochen der Schliffe kehrt sich das Vorzeichen der ehemals vom Kollagen eingenommenen Stellen um, während die Neumann'schen Scheiden selbst unter keinem Azimut auslöschen und ihre Masse auffallend körnig und optisch ohne bestimmte Ordnung erscheint. Auf Tangentialschliffen (Fig. 29a) bieten die Querschnitte der Neumann'schen Scheiden selbst

schwache und unregelmäßige Doppelbrechung dar, während die Grundsubstanz dazwischen als schmale Balken erscheint, die positiv in bezug auf die Länge wirken (Fig. 29b) und offenbar den vorher geschilderten, aber jetzt schräg durchschnittenen kollagenen Zügen zwischen den Neumann'schen Scheiden entsprechen. Hier und da (Fig. 29c) sieht man auch negative Kreuze um die Querschnitte der Neumann'schen Scheiden herum, so daß vielleicht eine gewisse Torsion der Fasern um die Kanälchen bzw. Scheiden besteht.

Das Vasodentin von Bradypus löscht auf dem Längsschliff parallel seiner Schichtung aus, die im ganzen senkrecht zur Zahnachse geht, und es wirkt positiv in bezug auf diese Richtung. Am Querschliff des Zahnes erscheint um jeden Gefäßdurchschnitt ein negatives Kreuz (Fig. 30), das durch die zirkuläre Abweichung der Fibrillen an diesen Stellen bedingt wird. Viel kleinere negative Kreuze (Fig. 30) umrahmen die Bündel von Zahnbeinkanälchen, welche die Schliffebene senkrecht durchstoßen.

Fig. 30. Bradypus torquatus, Vasodentin am Zahnquerschliff zwischen gekreuzten Nikols: große (negative) Polarisationskreuze um die Blutgefäße, kleine um die Bündel von Zahnbeinkanälchen. 165:1.

3. Monodon.

Eigenartig verhält sich auch das Dentin vom Stoßzahn (Eckzahn) des Narwals (Monodon monoceros), der beim Männchen gewöhnlich nur linkerseits bis über 2 m Länge horizontal auswächst, während der rechte Partner klein bleibt (so wie die beiden Stoßzähne des Weibchens). Der spießförmige, schmelzlose, aber mit dicker Cementschicht versehene Zahn sieht so aus, „als ob" er im weichen Zustande linksläufig (gegen den Sinn des Uhrzeigers) um seine Achse tordiert worden und dann erstarrt wäre: die Oberfläche wird von flachen Längswülsten in gestreckten Windungen umzogen. Ein entsprechendes, aber viel feineres „Torsionsrelief" zeigt auch die Innenfläche des Zahnes, die der langen röhrenförmigen, fast bis zur Spitze reichenden Pulpa anliegt; es muß also auch die Odontoblastenlage in steiler Spirale die Zahnachse umwindende Wülste und Riefen besitzen, so daß — wenn dieses Relief erhalten bleiben soll — der Zahn bei seinem Vorschieben aus der Alveole sich um seine Achse drehen muß.

Die polarisationsoptische Untersuchung des Zahnbeins von Monodon (an basalen und 46 cm von der Spitze entfernten Stücken eines 2,05 m langen Zahnes) ergab mir, daß das „Torsionsrelief" der Pulpa den Verlauf der kollagenen Fasern bestimmt: auf Tangentialschliffen liegt die große Achse der wirksamen Indexellipse schief zur Länge des Zahnes, folgt der Torsionsrichtung. Der radiale Längsschliff verrät die Torsion polarisationsoptisch nicht, weil sie durch die Projektion auf die Schliffebene perspektivisch verlorengeht. Gebhardt (1900) erwähnt ältere Angaben, nach denen der Querschliff eine konzentrische wellige Schichtung zeige, was auch Adloff (1930, 226—333) findet und ich ebenfalls an meinen Schliffen deutlich erkenne; diese Schichtlinien hängen mit der Anordnung der Interglobularräume zusammen, die nach Adloffs, von mir bestätigter Beobachtung überall im Zahnbein von Monodon auffallend entwickelt sind und ihm eine Art Felderung verleihen (s. S. 216). Zwischen gekreuzten Nikols zeigt der Querschliff (Fig. 31) bei schwacher Doppelbrechung zahlreiche radiale helle Streifen, die durch dunkle getrennt sind; die hellen bieten nach Einschalten einer Gipsplatte abwechselnd steigende und fallende Farbe dar; beim Drehen des Objekttisches wandern die radialen Streifen, ja können in gewissen Stellungen und bestimmten Bereichen verschwinden. Stellt man sich vor, um einen Zylinder herum würde eine Lage von Fasern spiralig gewickelt, so erschiene auf einem dünnen

Fig. 31. Monodon monoceros, Teil eines entkalkten Zahnquerschliffes zwischen gekreuzten Nikols (oben Cement). 9:1.

Querschnitt die Projektion der Fasern tangential zur Mantelfläche. Erteilt man nun der Zylinderoberfläche eine Wellung, dann wird die Projektion der Faserstückchen zu einer tangentialen Wellenlinie, d.h. die Auslöschungsrichtung wechselt unaufhörlich; das ist die Ursache der radialen Streifen. Es muß aber betont werden, daß diese Erscheinung an sich kein Kennzeichen der Torsion ist, sondern auch bei der gewöhnlichen tangential gekreuzten Neigung der Fibrillen sichtbar wird, wenn die Schichtlinien gewellt sind (vgl. Fig. 4 S. 206); die Radialstreifung hängt aber beim Narwal insofern mit der Torsion zusammen, als diese hier Ursache der Wellung sein dürfte. Dagegen tritt die Torsion am Querschliff im Verhalten der v. Korff'schen Schicht hervor; ihre Fasern verlaufen nicht radial, sondern zeigen eine tangentiale Abweichung im Sinne der Windung des Zahnes.

D. Entwicklung des Zahnbeins.

Über das polarisationsoptische Verhalten früher Entwicklungszustände des Dentins liegen bisher keine Angaben vor, wenn man von der (irrtümlichen) Mitteilung v. Ebner's (1906, 288—289) absieht, daß die v. Korff'schen Fasern, die er an Zahnscherbchen untersuchte, keine Doppelbrechung darböten.

Die optische Prüfung einer Anzahl von gefärbten Schnittpräparaten durch entkalkte Zahnanlagen von Hund und Katze, die mir zum Teil Herr Prof. Wagenseil, der Direktor des anatomischen Instituts Gießen, freundlichst zur Verfügung stellte, ergab folgende bemerkenswerte Tatsachen: Das jüngste Zahnbein (D) findet sich bekanntlich am freien Rande des Zahnscherbchens als ein dünnes Blatt zwischen Odonto- (O) und Ganoblasten (G), das schließlich nach unten hin auskeilt, wie Fig. 32a es erkennen läßt. Anfangs besteht das Zahnbein aus der v. Korff'schen Schicht allein, die sich mit gewissen Färbungen sehr deutlich darstellen läßt, an gewöhnlichen Präparaten aber und so auch in Fig. 32a nur als eine zarte, abwärts gerichtete Faserung sichtbar ist. Zwischen gekreuzten Nikols jedoch treten die v. Korff'schen Fasern auf das deutlichste hervor (Fig. 32b), und man stellt fest, wie sie als radialfaseriger Saum an der Dentinoberfläche beginnen und sich dann bald abwärts wenden; aus diesem Grunde leuchtet die v. Korff'sche Schicht niemals als ganzes zwischen gekreuzten Nikols auf, sondern entweder ist

Fig. 32. Katze, Zahnanlage längs (gefärbter Schnitt, Stelle nahe dem unteren Ende des Schmelzorgans): a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. O Odontoblasten, D Zahnbein, G Ganoblasten, K v. Korff'sche Schicht. 370:1.

der Saum hell oder die wurzelwärts weisenden Anteile. Es sind also die v. Korff'schen Fasern vom ersten Augenblick ihres Auftretens an doppelbrechend, entgegen der oben verzeichneten Meinung v. Ebner's; sie besitzen offenbar Faserstruktur, so daß ihre Bezeichnung als „Präkollagen" im Sinne einer noch fibrillenfreien Grundsubstanz (s. I. Teil S. 235) kaum haltbar ist. Übrigens haben auch v. Moellendorff[17]) und A. Paravicini[18]) an Retikulinfasern aus der Milz und argyrophilen Fasern in Bindegewebskulturen, die beide als Präkollagen gelten, Doppelbrechung wahrgenommen.

An kronennäheren Stellen des Längsschnittes (Fig. 33a) ist die schon dickere und bereits von einer dünnen Schmelzlage (E) bedeckte Zahnbeinschicht (D) in einen äußeren, stärker gefärbten verkalkten (k) und einen inneren helleren, noch unverkalkten (u) Anteil geschieden; in dem letzten wird eine weitere Sonderung in zwei Schichten sichtbar, deren Bedeutung bei der Betrachtung in gewöhnlichem Licht verborgen bleibt. Die v. Korff'schen Fasern zeigen sich in dem verkalkten Gebiet als zarte Schrägstreifung. Zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 33b) hebt sich die v. Korff'sche Schicht (K) von dem nach innen folgenden tangentialfaserigen Dentin (T) klar ab, und bei Benutzung eines Kompensators macht sich der gegensätzliche Fibrillenverlauf in den beiden Anteilen auffällig bemerkbar. Weiter aber bietet sich in dem tangentialfaserigen Dentin die vorher erwähnte, nicht deutbare Schichtung als abwechselnd helle und dunkle Streifung dar; sie ist der Anfang der „Bänderung" (s. S. 205).

Es ist bemerkenswert, daß einerseits niemals in den Odontoblasten doppelbrechendes Material erscheint, andererseits aber mit dem Vorhandensein extrazellulärer Grundsubstanz sofort die Dop-

[17]) v. Moellendorff, Das Mutterstück der Bindegewebskultur, Z. Zellforschg. **15**, 131—160 (1932).

[18]) A. Paravicini, Faserstrukturen und Hartsubstanz in Bindegewebskulturen verschiedenen Ursprungs, Z. Zellforschg. **21**, 733—748 (1934).

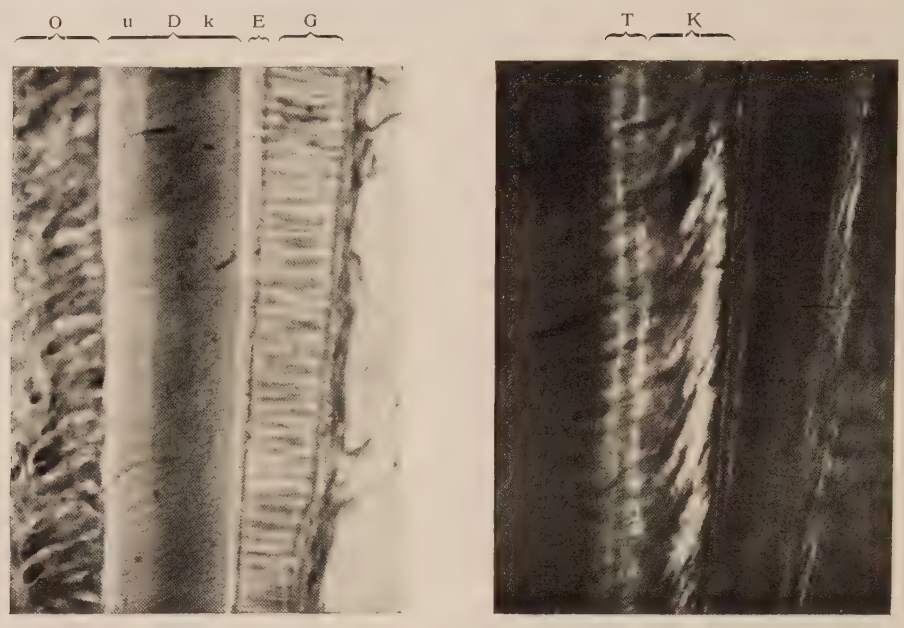


Fig. 33. Katze, Zahnanlage längs (Mitte des Seitenteils der Krone, gefärbter Schnitt): a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. O Odontoblasten, D Dentin (k verkalkt, u unverkalkt), E Schmelz, G Ganoblasten, K v. Korff'sche Schicht, T gewöhnliches (tangentialfaseriges) Dentin mit Bänderung. 370:1.

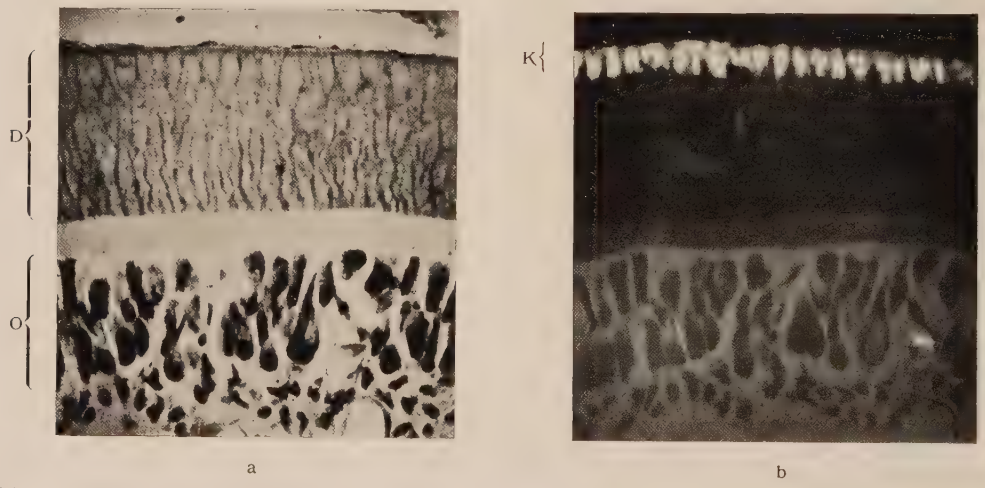


Fig. 34. Hund, Zahnanlage quer (gefärbter Schnitt): a in gewöhnlichem Licht, b zwischen gekreuzten Nikols. D Zahnbein, O Odontoblasten, K v. Korff'sche Schicht. 370:1.

pelbrechung auftritt, mag es sich um v. Korff'sche Fasern oder um tangentialfaseriges Dentin handeln. Demnach gibt es keine ungeordnete nichtfibrilläre Vorstufe des Kollagens, sondern vom ersten Augenblick seines Daseins an besitzt es Faserstruktur. Das erklärt sich, wie früher erörtert, am einfachsten unter der Annahme, daß der Kondensations- und Ordnungsvorgang bei der Bildung der Proteinfadenmolekeln zeitlich zusammenfallen (s. I. Teil S. 241).

Am Querschnitt der Zahnanlage (Fig. 34a) werden die Fibrillen im tangentialfaserigen Dentin annähernd senkrecht durchschnitten und bleiben also ohne wesentliche Wirkung auf das polarisierte Licht; nur die radialfaserige v. Korff'sche Schicht (K) tritt zwischen gekreuzten Nikols hervor (Fig. 34b).

Bei Benutzung einer drehbaren $^1/_{16}$-λ-Glimmerplatte aber kommt am Querschnitt des Zahnes die Neigung der kollagenen Fibrillen in Tangentialebenen zutage, indem beim Erhellen der v. Korff'schen Schicht das tangentialfaserige Dentin dunkel wird und umgekehrt. Jedoch verhalten sich die Neumann'schen Scheiden der Zahnbeinkanälchen

gegensätzlich wie das gewöhnliche Dentin, d. h. sie wirken positiv in bezug auf die Länge der Kanälchen. Fig. 35 zeigt die Neumann'schen Scheiden unter subtraktiver Wirkung der Glimmerplatte dunkel

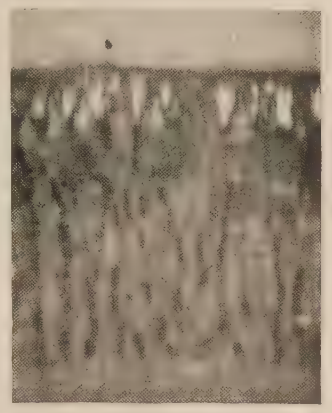


Fig. 35. Hund, Zahnanlage quer (gefärbter Schnitt), Dentin unter Wirkung einer drehbaren $^1/_{16}$-λ-Glimmerplatte zwischen gekreuzten Nikols: Doppelbrechung der Neumann'schen Scheiden. 650:1.

in der aufgehellten tangentialfaserigen Umgebung. Bemerkenswerterweise fehlt diese Erscheinung in der innersten, noch nicht verkalkten Schicht des Zahnbeins (die in Fig. 35 nur zum Teil sichtbar ist) in Einklang mit der bekannten Tatsache, daß die jüngsten Dentinpartien Neumann'scher Scheiden ermangeln.

Es kommt also den Neumann'schen Scheiden eine organische Grundlage zu, deren Proteinmolekeln längs den Kanälchen verlaufen. Dieser Umstand dürfte die Entstehung eines Mantels mit besonderer Orientierung der Kristallite um die Kanälchen herum (s. S. 213) zur Folge haben.

An Längsschliffen durch Zahnscherbchen (Fig. 36a) zeigt sich nach Behandlung mit Phenolen[19]) (z. B. Zimtöl) zwischen gekreuzten Nikols im Dentin ein dunkler isotroper Längsstreifen (J, Fig. 36b), der es in einen äußeren Bereich (D_1) von normaler optischer Beschaffenheit zerlegt und in einen inneren schmalen, freilich nach dem freien Rand des Zahnscherbchens hin an Stärke zunehmenden Anteil (D_2) mit negativem Vorzeichen in bezug auf die Tangente: der äußere (D_1) ist verkalkt und unterliegt nicht der Phenolreaktion, wohl aber der innere noch unverkalkte, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an gewöhnlichen und entkalkten Schliffen durch fertige Zähne (s. I. Teil S. 237). Zwischen diesen beiden Gebieten gegensätzlichen Vorzeichens schaltet sich eine isotrope Übergangszone ein.

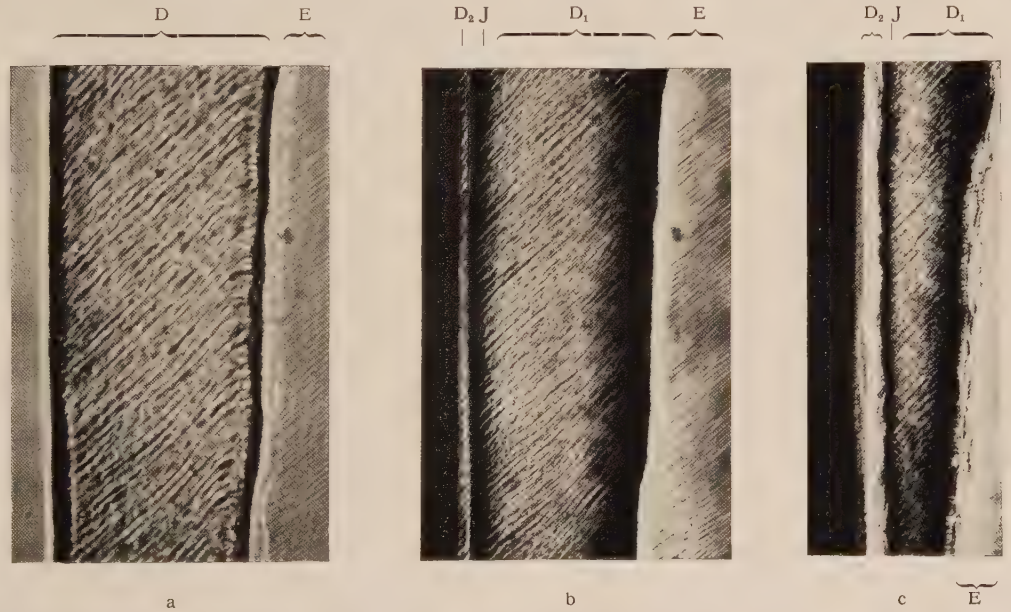


Fig. 36. Längsschliff durch das Scherbchen des zweiten Schneidezahnes (seitlicher Teil) eines menschlichen Neugeborenen, in Zimtöl; a in gewöhnlichem Licht, b dieselbe Stelle wie a zwischen gekreuzten Nikols, c eine Stelle mehr nach dem freien Rand des Zahnscherbchens hin zwischen gekreuzten Nikols. D Zahnbein, D_1 verkalktes, D_2 unverkalktes Zahnbein, J isotrope Grenzzone zwischen verkalktem (positivem) und unverkalktem, durch Phenolwirkung negativ gewordenem Dentin, E Schmelz. 165:1.

[19]) Spreter von Kreudenstein (1939, 55—56) hat als erster veröffentlicht, daß sich mittels der Phenolreaktion am Schliffpräparat mineralisiertes und nichtmineralisiertes Zahnbein (normales noch unverkalktes Dentin und ebenso Dentinoid, s. S. 224) unterscheiden lassen (Versuche an Schneidezähnen der Ratte). Jedoch habe ich bereits vor Jahren derartige Versuche an Schliffen durch Zahnbeinscherben vom Menschen angestellt und damals schon die hier veröffentlichten Photogramme (Fig. 36) gewonnen. — Spreter v. Kreudenstein (a. a. O.) empfiehlt, den Schliff zunächst in Xylol zu beobachten, dann dieses abzusaugen und durch Karbolxylol zu ersetzen.

Quer- und Längsschliffe durch fertige Zähne zeigen gelegentlich an der Innenfläche des Zahnbeins einen schmalen noch unverkalkten Saum, gegen den das verkalkte Dentin mit kugeligen Flächen vorspringt; ja, hier und dort finden sich in diesem Saum freie Globuli. Polarisationsoptisch verhält sich der Saum ebenso wie das anstoßende Dentin, entgegen der Angabe von Disse (1910, 307), das Prädentin sei isotrop. An solchen Stellen kann man nicht nur unmittelbar erkennen, daß die Doppelbrechung wesentlich von den kollagenen Fasern bestimmt wird, sondern man ersieht auch, daß das spätere Wachstum des Dentins sich ebenso vollzieht wie bei der Zahnanlage: zuerst wird die kollagene Grundlage geschaffen und dann setzt die Verkalkung ein.

E. Erkranktes Zahnbein.

Die polarisationsoptische Untersuchung hat auch die Kenntnis gewisser pathologischer Veränderungen des Dentins wesentlich gefördert.

Während der Zahnschmelz bei Karies sehr auffällige und bereits näher erforschte optische Änderungen erleidet, liegt für das Dentin bisher nur eine diesbezügliche Angabe von Keil (1939, 362) vor: im Beginn der Zahnbeinkaries zeigt sich zwischen gekreuzten Nikols unter dem geschädigten Schmelz stärkeres Aufleuchten des Dentins und die Halbmonde sind geschwunden. Darin kommt die einsetzende Entkalkung zutage: die positive Doppelbrechung der kollagenen Fibrillen tritt mit der Abnahme der negativ doppelbrechenden Erdsalze kräftiger hervor.

Es ist seit langem bekannt, daß mancherlei Allgemeinerkrankungen Veränderungen an den Zähnen hervorrufen. Proell hat nun mit verschiedenen Mitarbeitern (Proell und Diener 1933, Diener 1934, Proell und Diener 1935, H. Schafhausen 1936, R. Ustar 1936, A. Diener 1937, Proell 1938) das Polarisationsbild von Schliffen der Nagezähne normaler Ratten (Meerschweinchen, Kaninchen) mit dem rhachitisch und skorbutisch erkrankter Tiere verglichen, ebenso den Einfluß von Stallhaltung, Trächtigkeit, Säugen, Verfütterung verschiedener Brot- und Milchsorten, Entzug von D- und C-Vitamin, Änderung der Nahrung nach der alkalotischen Seite, schließlich die Wirkung von Lichtmangel und Ultraviolettstrahlen. Die Autoren stellen Störungen der Mineralisation, Abweichungen von der normalen Lage der Kristallite im Dentin, fest, die sich bei Zufuhr der mangelnden Stoffe wieder verlieren sollen (s. aber unten!). Leider kranken die Arbeiten, deren Zielrichtung ohne Zweifel bedeutungsvoll ist, daran, daß die Lage der Apatitkristallite mit der Orientierung der kleinen Achse der wirksamen Indexellipse an gewöhnlichen Schliffen gleichgesetzt wurde, daß weiter etwaige Veränderungen des Kollagens ganz außer acht blieben. Obwohl auf den genannten methodischen Fehler zeitig hingewiesen wurde (W. J. Schmidt 1934, Keil 1937), hat Proell unter Mitarbeit von Dietl erst 1938 und auch da noch zögernd zu der richtigen Ansicht sich bekannt, daß für eine einwandfreie Untersuchung der Kristallitlage ausgekochte und aufgehellte Schliffe erforderlich sind. Aber auch die Angabe, daß typische Veränderungen bei bestimmten Erkrankungen auftreten sollen, ist von Keil (1939) einer Kritik unterzogen worden — au die Proell (1939) geantwortet hat. Das Ergebnis de Arbeit von Ustar (1936), daß dunkel gehalten Tiere Störungen in der Mineralisation der Zähne, so wohl mit wie auch ohne Ultraviolettbestrahlung zeig ten, hielt laut brieflicher Mitteilung aus der Proell schen Klinik an Keil (1939) einer Nachprüfung nicht stand. Da auch hinsichtlich der Kristallitlage im normalen Dentin der Nagezähne Keil die Angaben Proell's bemängelt, so dürften weitere Versuche erforderlich sein, ehe ein abschließendes Urteil über Realität, Art und Spezifität der angegebenen Veränderungen möglich ist.

P. Froehner (1938) hat Meerschweinchen 18, 20 und 22 Tage lang mit Skorbut erzeugender Nahrung (Mangel an Vitamin C) und dann mehr oder weniger lang wieder normal gefüttert. An Schliffen durch die Nagezähne solcher Tiere zeigte das Dentin eine äußere homogene Schicht, dann eine zweite mit schwächeren und eine dritte mit stärkeren Störungen der Auslöschung (die wohl primär auf Abweichungen im Verlauf der kollagenen Fasern zu beziehen sind). Die dritte Schicht geht manchmal in unregelmäßig gelagerte verkalkte Bündel in der Pulpa über. An kollagenfreien Schliffen zeigte sich das gleiche Bild aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Kristallite folgen also dem gestörten Verlauf der kollagenen Fasern. Beim Einsetzen normaler Ernährung nimmt das neugebildete Dentin allmählich wieder die gewöhnliche Struktur an.

Bei natürlicher oder experimenteller Rhachitis, auch bei Senkung des Kalkgehaltes im Blut durch Entfernung der Epithelkörperchen (Parathyreoidea), also bei parathyreopriver Hypokalzämie, zeigt das wachsende Dentin eine Verbreiterung der zwischen Odontoblasten und verkalktem Zahnbein gelegenen unverkalkten Prädentinschicht. Dieses abnorme Zahnbein, als Dentinoid bezeichnet, bleibt nach Spreter v. Kreudenstein's (1939a, 1939b) Versuchen an Nagezähnen von Ratten auch bei Wiederherstellung normalen Mineralstoffwechsels (z. B. durch Vigantolverabreichung) unverkalkt (im Gegensatz zu der Osteoidschicht des Knochens); nur die neu angelegten Teile des Zahnbeins verkalken. Das Dentinoid hebt sich am gewöhnlichen Schliff polarisationsoptisch nicht vom normalen Zahnbein ab, weil die kollagenen Fasern durch den Krankheitsprozeß im allgemeinen unverändert bleiben; es zeigt auch gleich der Prädentinschicht die v. Ebner'sche Phenolreaktion. Behandelt man nun der Epithelkörperchen beraubte Ratten mit dem Hormon der Parathyreoidea, so tritt im Dentinoid ein Verkalkungsstreifen auf, dessen Breite proportional der zugeführten Hormonmenge ist. In einer Dentinoidzone zwischen zwei Verkalkungsstreifen aber erscheint abweichende Doppelbrechung: die Dentinoidschicht erscheint isotrop am Längsschliff und positiv doppelbrechend in bezug auf die Tangente am Querschliff; d. h. die Fibrillen verlaufen in der Dentinoidschicht nicht wie beim normalen Zahn hauptsächlich parallel zur Zahnachse, sondern vorwiegend mit einer zur Dentinpulpagrenze konzentrischen Anordnung. Wahrscheinlich wird dieses Verhalten durch die Kaufunktion hervorgerufen, welche die beiden durch eine mangelhaft verkalkte Zwischenschicht getrennten Dentinkörper gegeneinander verlagert.

Spreter v. Kreudenstein (1939a) beobachtete an den Nagezähnen der Ratte bei experimenteller Rhachitis oder parathyreopriver Tetanie im Dentin Mineralisationsstörungen als verschiedene Formen der globulären Verkalkung (engmaschiges bis weitmaschiges Netz der Interglobularräume und schließlich vollständiges Ausbleiben der Mineralisierung). Nach Beseitigung des Kollagens bot das globulitische Dentin keine Sphäritenkreuze dar, vielmehr bestand das gewöhnliche optische Verhalten (Kristallite parallel den kollagenen Fibrillen). Spreter v. Kreudenstein meint, das hänge vielleicht mit dem Reifezustand des Mineralgerüstes zusammen, das zunächst noch nicht Hydroxylapatit sei und erst allmählich in die endgültige Form übergehe. Näher aber liegt die Erklärung, daß auch normale Kristalliteinlagerung (parallel den Fibrillen), wenn sie an zahlreichen Stellen gleichzeitig einsetzt, unter kugeliger Begrenzung der einzelnen Portionen, die allmählich mehr oder minder verschmelzen, vor sich gehen kann (s. S. 216).

* * *

Die vorstehende Abhandlung
Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins
widme ich in Verehrung und Dankbarkeit
Herrn Dr. phil. et med. h. c.
Ernst Leitz
in Wetzlar,
der Forschung und Unterricht im Zoologischen Institut Gießen so oft und großzügig gefördert hat, zum 70. Geburtstage (1. März 1941).

* * *

Schrifttum zu Teil I und II
betr. Doppelbrechung des Zahnbeins,
insbesondere der Säuger.

(Das sonstige Schrifttum wurde in Fußnoten angegeben.)

Adloff, Tomes'sche Körnerschicht, Interglobulardentin und Vasodentin in einigen Säugetierzähnen, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Gebisses von Orycteropus und zur Stammesgeschichte dieser Tierform. Vjschr. Zahnheilk. **1930**, 207—258.

Ch. Aeby, Das histologische Verhalten fossilen Knochen- und Zahngewebes. Arch. mikrosk. Anat. **15**, 371—382 (1878).

E. Arsuffi, Beiträge zur Kenntnis des Vasodentins. Z. Anat. **108**, 749—760 (1938).

J. B. Biot, Traité de physique expérimentale et mathématique. Tom. IV (Paris 1816).

D. Brewster, Experiments on the depolarisation of light as exhibited by various mineral, animal, and vegetable bodies, with a reference of the phenomena to the general principles of polarisation. Philos. Trans. Roy. Soc. London **105**, 29—53 (1815).

A. T. Cape and P. T. Kitchin, Histologic phenomena of tooth tissues as observed under polarized light; with a note on the Roentgen-ray spectra of enamel and dentin. J. amer. dent. Assoc. **17**, 193—227 (1930).

A. Diener, Einfluß von Skorbut und Rhachitis auf die Mineralisation der harten Zahnsubstanzen. Dtsch. zahnärztl. Wschr. **37**, 750—752 (1934).

— Kalk-Vitamin-Therapie mit Calcipot „D" bei experimenteller Rattenrhachitis. Dtsch. zahnärztl. Wschr. **40**, 516—521 (1937).

J. Disse, Wie entsteht die Grundsubstanz des Zahnbeins. Anat. Anz. **35**, 305—318 (1910).

V. v. Ebner, Über den feineren Bau der Knochensubstanz. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **72**, 49—139 (1875).

— Sind die Fibrillen des Knochengewebes verkalkt oder nicht? Arch. mikrosk. Anat. **29**, 213—236 (1887).

— Histologie der Zähne mit Einschluß der Histogenese, in Scheff's Hdb. Zahnheilk. 1. Aufl. (Wien 1891).

— Über eine optische Reaktion der Bindesubstanzen auf Phenole. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **103**, 162—188 (1894).

— Weitere Versuche über die Umkehrung der Doppelbrechung leimgebender Gewebe durch Reagentien. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **105**, 15—19 (1896).

— Die Zähne, in Kölliker's Hdb. d. Gewebelehre, 6. Aufl., Bd. 3 (Leipzig 1902).

— Über die Entwicklung der leimgebenden Fibrillen, insbes. im Zahnbein. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **115**, 281—346 (1906).

— Über Fasern und Waben, eine histologische Untersuchung der Haut der Gordiiden und der Knochengrundsubstanz. Sitzgsber. Akad.Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **119**, 285—326 (1910).

P. Froehner, Polarisationsoptische Untersuchung der Schneidezähne skorbutischer Meerschweinchen. Med. Diss. (Zürich 1938).

W. Gebhardt, Über den funktionellen Bau einiger Zähne. Arch. Entw.mechan. **10**, 135—243, 263—360 (1900).

— Über funktionell wichtige Anordnungsweisen der feineren und gröberen Bauelemente des Wirbeltierknochens. II. Spezieller Teil, 1. Der Bau der Havers'schen Lamellensysteme und ihre funktionelle Bedeutung. Arch. Entw.mechan. **20**, 187—322 (1906).

— *) Ein interessantes Bildungsgesetz (Elefantenstoßzahn). Verh. anat. Ges. (Erg.-Heft Anat. Anz. **29**) 218—256 (1906).

— Knochenbildung und Kolloidchemie. Arch. Entw.-mechan. **32**, 727—734 (1911).

R. Gross, Die kristalline Struktur von Dentin und Zahnschmelz. Festschr. zahnärztl. Inst. Greifswald (Berlin 1926).

A. Keil, Über Doppelbrechung und Feinbau des menschlichen Zahnbeins. Z. Zellforschg **21**, 635—652 (1934).

— Über den Feinbau der harten Zahnsubstanzen nach Untersuchung in polarisiertem Licht. Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde **2**, 741—748 (1935).

— *) Mikroskopie der Zähne in gewöhnlichem und polarisiertem Licht. Mikrokosmos **29**, 155—159 (1935/36). (Im Text nicht erwähnte volkstümliche Darstellung der wichtigsten polarisationsoptischen Erscheinungen an den Zahnhartsubstanzen.)

A. Keil *) Der Feinbau der Zähne. Umschau **40**, 546 bis 548 (1936). (Im Text nicht erwähnte allgemeinverständliche Darstellung des polarisationsoptischen Verhaltens der Zahnsubstanzen, insbesondere des Dentins).
— Bemerkungen zur Arbeit von Diener: Kalk-Vitamin-Therapie mit Calcipot „D" bei experimenteller Rattenrhachitis. Dtsch. zahnärztl. Wschr. **40**, 672—673 (1937).
- Über Unterschiede der Doppelbrechung und des Feinbaues im Säugerdentin, gezeigt am Beispiel von Mensch und Nagern. Verh. Dtsch. zool. Ges. **1938**, 163—170.
- a) Über den Feinbau des normalen und krankhaften Zahnbeins nach Untersuchung in polarisiertem Licht. Dtsch. Zahn-, Mund- u. Kieferheilk. **6**, 347—364 (1939).
- b) Über Silberdichroismus des Dentins und seine praktische Bedeutung. Z. wiss. Mikrosk. **56**, 359—361 (1939).
A. Küntzel, Untersuchung über die Formdoppelbrechung der gegerbten kollagenen Faser. Collegium **4**, 207—214 (1929).
G. Levi, Sullo sviluppo dei denti nei teleostei. Mém. Soc. r. Lettres et Sci. de Bohème, Cl. Sc. 1—6 (1937).
— Etudes sur le développement des dents chez les Téléostéens I, Les dents de substitution chez les genres Ophidium, Trigla, Rhombus, Belone. Arch. d'Anat. micr. **35**, 101—146 (1939).
E. L. Malus, Mémoire sur l'axe de réfraction des cristaux et des substances organisées. J. Physique Chem. **73**, 196—200 (1811).
H. Petersen, Histologie und mikroskopische Anatomie (München 1935).
F. Proell, Die Darstellung normaler und krankhafter Zahnstrukturen im polarisierten Licht und ihre Bedeutung für die allgemeine Medizin. Dtsch. med. Wschr. **1938**, 1028—1030.
F. Proell, Entgegnung zu vorstehender Arbeit von Dr. Albert Keil, Berlin: Über den Feinbau des normalen und krankhaften Zahnbeins nach Untersuchung in polarisiertem Licht. Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. **6**, 365—369 (1939).
Proell und Diener, Über den Feinbau gesunder und kranker Zähne. (Vorläufige Mitteilung.) Z. Zellforschg. **19**, 774—777 (1933).
— — Neuere Untersuchungen über die Zahnhartsubstanzen. Dtsch. zahnärztl. Wschr. **38**, 1192—1194 (1935).
F. Proell unter Mitarbeit von G. Dietl, Polarisationsoptische Untersuchungen der Hartsubstanzen gesunder und kranker Zähne. Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. **5**, 81—84 (1938).
J. Schaffer, Über den feineren Bau fossiler Knochen. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **98**, 319—382 (1889).
— Verhalten fossiler Zähne im polarisierten Lichte. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. III. Abt. **99**, 146—152 (1890).
— Untersuchung von Knochen, Zähnen und Knorpelgewebe. Enzyklop. mikrosk. Technik, herausg. von P. Krause, 3. Aufl. (Berlin 1926/27), 1148—1200.
H. Schafhausen, Die Mineralisation der Nagezähne milchgenährter Ratten im polarisierten Licht. Med. Diss. (Bonn 1936).
W. J. Schmidt, Doppelbrechung und Feinbau des Zahnschmelzes. Sitzgsber. niederrhein. Ges. Natur- u. Heilk. **1923**, 1—19 (1923/25).
— a) Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (Bonn 1924).
— b) Über das Dentin von Bradypus tridactylus. Anat. Anz. **58**, 97—107 (1924).
- a) Der submikroskopische Bau der tierischen Gewebe, erschlossen aus der Polarisationsoptik. Arch. exper. Zellforschg. **6**, 350—366 (1928).
— b) Die Ergebnisse der Nägeli'schen Micellarlehre bei der Erforschung des Organismus. Naturwiss. **16**, 900—906 (1928).
- Über Bedeutung und Herstellung kollagenfreier Knochenschliffe. Z. wiss. Mikr. **49**, 417 bis 426 (1932).
— Der Feinbau der anorganischen Grundmasse des Knochengewebes. Ber. oberhess. Ges. Nat.- u. Heilk. Gießen, naturwiss. Abt. **15**, 219—247 (1932/33).
— Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Abderh. Hdb. biol. Arbeitsmeth. Abt. 5, Teil 10, 435—665 (Berlin und Wien 1934).
— *) Einige Bemerkungen zur Arbeit von Proell und Diener, Über den Feinbau gesunder und kranker Zähne. Z. Zellforschg. **20**, 798—802 (1934).
— Polarisationsoptische Untersuchung schmelzartiger Außenschichten des Zahnbeins von Fischen. I. Die emailartige Außenlage der Schlundzähne von Cyprinoiden. Z. Zellforschg. **28**, 761—783 (1938).
— a) Polarisationsoptische Untersuchung schmelzartiger Außenschichten des Zahnbeins von Fischen. II. Das porzellanartige Dentin (Durodentin) der Selachier. Z. Zellforschg. **30**, 235—272 (1940).
— b) Polarisationsoptische Untersuchung des Zahnbeins von Orycteropus. Z. Zellforschg. **30**, 598—614 (1940).
— c) Über das polarisationsoptische Verhalten der oberflächlichen Dentinschicht an den Zähnen erwachsener Säuger. Z. Zellforschg. **30**, 615—630 (1940).
H. Schulte, Über die Struktur des Krokodilzahnes. Z. Zellforschg. **10**, 456—470 (1930).
Th. Spreter v. Kreudenstein, a) Über das Verhalten der Doppelbrechungserscheinungen bei der experimentellen Mineralisationsstörung im Dentin. Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. **6**, 545—556 (1939).
— b) Experimentelle Beiträge zur Pathologie der Zahnhartgewebsentwicklung (Leipzig 1939).
R. Ustar, Die Wirkung von Licht und Dunkelheit auf die Mineralisation der Nagezähne von Kaninchen und Meerschweinchen. Med. Diss. (Bonn 1936).
G. Valentin, Die Untersuchung der Pflanzen- und der Thiergewebe in polarisirtem Lichte (Leipzig 1861).
Ziegler, Studien über den feineren Bau des Röhrenknochens und dessen Polarisation. Dtsch. Z. Chir. **85**, 248—266 (1906).

Referate.

Bericht
über die Hauptvorträge der Arbeitstagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure am 16. 1. 41 in Berlin.

Wesen der Keimbildung. Von Prof. Dr. J. N. Stranski (Sofia).

Nach einem geschichtlichen Überblick wurde gezeigt, daß man zur Erklärung der Keimbildungsvorgänge bei den Gleichgewichtsbedingungen endlicher Phasen anknüpfen muß.

Der Dampfdruck von Flüssigkeitströpfchen wird durch die Thomson'sche Gleichung gegeben. Bei Kristallen muß zunächst die Gleichgewichtsform definiert werden, was mit Hilfe des Gibbs-Wulff-schen Verfahrens erreicht werden kann. Dieses Verfahren erfordert jedoch die Kenntnis der spezifischen Oberflächenenergien, genauer auch die der spezifischen Kanten- und Eckenenergien. Mittels dieser Größen läßt sich dann das Gleichgewicht eines Kristalles annähernd angeben.

Bei der Behandlung von Flüssigkeitströpfchen und Kriställchen treten prinzipielle Unterschiede auf. Es wurde gezeigt, inwiefern man bei Kristallen von Oberflächenspannung sprechen kann. Die spezifische Oberflächenenergie ist eine Funktion der Flächenindizes. Der Vortragende legte dar, wie gerundete Kristallformen entstehen, und wann sie erwartet werden können.

Das Gleichgewicht von Kriställchen läßt sich allgemeiner mittels der Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine der Kristalloberfläche (Kossel und Stranski) behandeln. Man gelangt so zu der Gleichgewichtsbedingung von Stranski und Kaischew.

Im Verhalten von polaren und nichtpolaren Kristallen ergeben sich Verschiedenheiten. Die Gleichgewichtsform nichtpolarer Kristalle hängt noch von der Übersättigung ab, worauf neuerdings ein Verfahren zur Bestimmung des Kraftgesetzes in Metallkristallgittern ausgearbeitet wurde (Stranski und Paped).

Das Zustandekommen von Übersättigungen ist an Hand der Dampfdruckgleichungen kleiner Tröpfchen bzw. Kriställchen verständlich. Es wurde eine Definition folgender Begriffe gegeben: Keim, spontane Keimbildung, Keimbildungshäufigkeit in homogenen Phasen, an Phasengrenzen und an Ionen.

Die Theorie dieser Erscheinungen stammt von Volmer und ist von Farkas, Becker und Döring kinetisch vertieft worden. Die kinetische Ableitung der Keimbildungshäufigkeit für Kriställchen konnte erst durch Heranziehung der elementaren Vorgänge an Kristalloberflächen und durch eine Klarlegung des Wachstumsmechanismus endlicher Kristalle gegeben werden (Kaischew und Stranski). Ein genaueres Berechnungsverfahren stammt von Becker und Döring.

Schließlich wurde noch auf andere Folgerungen aus der Theorie der Keimbildung hingewiesen: Die Ostwald'sche Stufenregel und die Kristallkeimbildung auf artfremden, aber ähnlich gebauten Kristallunterlagen.

Die elektrische Polarisierbarkeit von Stauben und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration. Von Prof. Dr. A. Winkel (Berlin).

Für die Elektroentstaubung ist nicht nur die freie elektrische Ladung der Staubteilchen maßgebend, sondern auch ihre Fähigkeit, im elektrischen Feld Dipoleigenschaften anzunehmen. In Elektrofiltern werden inhomogene elektrische Felder angewandt. Einer kleinen Sprühelektrode steht eine möglichst ausgedehnte Fangelektrode gegenüber. Polarisierte Staubteilchen bewegen sich in solchen inhomogenen elektrischen Feldern in Richtung auf die größere Feldstärke zu, auch wenn sie selbst keine elektrische Ladung tragen. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist von drei Faktoren abhängig:

1. Von der Höhe der induzierten Dipolladung. Die induzierte elektrische Ladung ist um so größer, je höher die Feldstärke ist, wenn auch schließlich ein Sättigungswert erreicht wird. Im inhomogenen elektrischen Feld wird die Dipolladung eines Teilchens also nicht überall gleich sein, sondern sich mit der Feldstärke ändern.

2. Vom Abstand der auf dem Staubteilchen induzierten elektrischen Ladungen. Der Abstand der induzierten Ladung ist für ein bestimmtes Teilchen konstant. Durch die Anziehungskraft von Dipolen ziehen sich polarisierte Teilchen aber an und geben gestreckte Aggregate, die eine erhebliche Länge erreichen können. Bleibt die Höhe der Dipolladung dieser Teilchen nach dem Zusammenschluß erhalten, was angenommen werden kann, so werden die aggregierten Teilchen schneller im elektrischen Feld wandern als die nicht aggregierten.

Die elektrische Dipolaggregation kann am besten im homogenen elektrischen Felde untersucht werden, da die Teilchen unter diesen Umständen längere Zeit beobachtet werden können.

3. Die bewegende Kraft, die auf ein Teilchen ausgeübt wird, ist gleich dem Unterschied der Kräfte, die auf beide elektrisch polaren Enden des Teilchens ausgeübt werden. Dieser Unterschied ist in einem bestimmten elektrischen Feld meist kein Festwert, sondern steigt nach der kleinen Elektrode vielfach stark an. Unter solchen Umständen führt das Teilchen eine stark beschleunigte Bewegung auf die kleinere Elektrode zu aus.

Auch in zunächst homogenen elektrischen Feldern können diese Erscheinungen von Bedeutung sein, wenn der abzuscheidende Staub sich auf den Kondensatorplatten in Form von nadelförmigen Aggregaten absetzt. In der Nähe solcher Spitzen ist das Feld stark inhomogen und wird daher polarisierbare Teilchen besonders stark anziehen. Es ergibt sich ein ungewöhnlich schnelles nadel- oder bäumchenförmiges Wachstum auf den Elektroden, das zu Störungen Anlaß geben kann. Flüssige Nebelteilchen zeigen diese Erscheinungen nicht, da sie sich zu runden Aggregaten zusammenballen.

Die besprochenen Erscheinungen wurden an Hand von Mikrofilmaufnahmen von Stauben demonstriert.

Staubabscheidung durch Thermodiffusion. Von Prof. Dr. K. Clusius (München).

Unter Thermodiffusion versteht man die Erscheinung, daß ein Staubteilchen, das sich in einem Tempe-

raturgefälle befindet, in seinem Trägergas in der Richtung des Gefälles befördert wird. Befindet sich etwa in Luft suspendierter Staub zwischen zwei Platten, von denen die eine heiß, die andere kalt gehalten wird, so schlägt sich der Staub an der kalten Platte nieder.

Eine allbekannte Erscheinung, die hierher gehört, ist die Schwärzung der Wände und Decken eines Raumes an den Stellen, wo sie von dem erwärmten Luftstrom getroffen werden, der von einer Heizung oder einem Dampfrohr u. dgl. aufsteigt. Da sich die Bedingungen, unter denen sich diese unliebsame Begleiterscheinung der künstlichen Erwärmung unserer Räume einstellt, genau angeben lassen, ist es grundsätzlich durchaus möglich, sie zu vermeiden.

Wenn man ein staubführendes Gas in einer Anordnung behandelt, in der der Thermodiffusionseffekt nach dem Gegenstromprinzip verstärkt wird, ist es möglich, für analytische Zwecke Staube und Rauche auf begrenzten Flächen quantitativ niederzuschlagen. Die fragliche Anordnung hat sich unter dem Namen Trennrohr bereits für die viel subtilere Scheidung von Isotopengemischen bewährt. Die Möglichkeiten, welche dieses analytische Verfahren zur Staubanalyse in sich einschließt, sind heute in keiner Weise ausgenutzt und versprechen noch eine rege Entwicklung.

Über die Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten. Von Prof. Dr. H. Remy (Hamburg).

Die Konzentrationsabnahme, die man an Nebeln beobachtet, wenn man sie durch Geräte hindurchsendet, die eine Flüssigkeit als Absorptionsmittel enthalten, setzt sich aus vier Teilbeträgen zusammen, von denen nur einer die Konzentrationsabnahme darstellt, die während des Durchperlens durch die Flüssigkeitsschicht eintritt. Durch geeignete Veränderung der Versuchsbedingungen lassen sich aber diese Teilbeträge einzeln bestimmen. Der Betrag der Konzentrationsabnahme während des Durchperlens durch die Flüssigkeitsschicht läßt sich leicht dadurch bestimmen, daß man die Höhe der Flüssigkeitsschicht verändert.

Versuche über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Konzentrationsabnahme beim Durchperlen von Flüssigkeiten ergeben, daß für die Abnahme außer der Höhe der Flüssigkeitsschicht namentlich noch die Größe der Gasblasen und die Größe der Nebelteilchen maßgebend sind. Die Abhängigkeit von der Höhe der Flüssigkeitsschicht rührt davon her, daß für die Konzentrationsabnahme der Nebel ihre Verweilzeit in der Flüssigkeit maßgebend ist. Nur bei gleicher Steiggeschwindigkeit der Gasblasen ist die Konzentrationsabnahme der Höhe der durchperlten Flüssigkeitsschicht verhältnisgleich.

Von der chemischen Natur der zur Absorption verwendeten Flüssigkeiten ist die Konzentrationsabnahme der Nebel nicht unmittelbar abhängig. Eine wesentliche Rolle spielt jedoch bei Absorptionsflüssigkeiten, die Dämpfe an die Nebelteilchen abgeben oder von diesen aufnehmen können, der Dampfdruck. Beispielsweise absorbieren wässerige Lösungen von geringem Dampfdruck solche Nebelteilchen, die gleichfalls aus wässerigen Lösungen bestehen, wesentlich schlechter als reines Wasser, da die Lösungen die Größe der Nebelteilchen vermindern, reines Wasser aber die Teilchengröße heraufsetzt und mit zunehmender Teilchengröße der Nebel ihre Absorbierbarkeit zunimmt. Durch welchen Stoff der Dampfdruck der Flüssigkeit herabgesetzt wird, ist von untergeordneter Bedeutung.

Weder aus der Abhängigkeit der Absorption der Nebel von ihrer Teilchengröße noch aus der Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Flüssigkeit darf ohne weiteres der Schluß gezogen werden, daß die Konzentrationsabnahme der Nebel auf einer in den Gasblasen statthabenden Sedimentation beruht.

Arbeitet man mit Flüssigkeitsschichten von geringer Höhe (z. B. 10 cm), so ist neben der Konzentrationsabnahme, welche die Nebel beim Aufsteigen der Gasblasen in der Flüssigkeit erfahren, auf den im ganzen gefundenen Absorptionsbetrag auch die Konzentrationsabnahme von wesentlichem Einfluß, welche die Nebel während der Zeit erfahren, während der sich die einzelnen Blasen ausbilden. Auf diese wirkt sich bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases der Nebel die Blasengröße in umgekehrtem Sinne aus wie auf die Konzentrationsabnahme beim Durchperlen durch die Flüssigkeit.

Waschflaschen mit genügend feinporigen Filterplatten aus gefrittetem Glase ermöglichen bei nicht zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten die quantitative Absorption von Nebelteilchen durch Flüssigkeiten. Bei Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 1 Ltr./min wurden Schwefelsäurenebel durch Wasser bei Verwendung von Filterplatten G 3 zu mehr als 99,9 Proz. zurückgehalten, und zwar auch bei langdauerndem Durchleiten.

Da die Beschaffenheit der Nebel, vor allem ihre Teilchengröße und Konzentration (Zahl der Nebelteilchen je ccm), von starkem Einfluß auf die Absorbierbarkeit ist, müssen vergleichende und messende Versuche stets mit Nebeln von gleichartiger Beschaffenheit ausgeführt werden. Daher eignen sich zu messenden Versuchen über die Absorption von Nebeln ganz besonders gut Schwefelsäurenebel; denn diese lassen sich gut reproduzierbar herstellen und sind außerdem auch praktisch isodispers. Allerdings müssen bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden, wenn man Schwefelsäurenebel von gleicher Teilchengröße und Konzentration erhalten will. Zum Beispiel ist die Beschaffenheit dieser Nebel und damit ihre Absorbierbarkeit in erheblichem Maße abhängig von der Konzentration der rauchenden Schwefelsäure, aus der die zur Erzeugung der Nebel dienenden SO_3-Teilchen abgeblasen werden.

Auch das „Alter" eines Nebels, d. h. der Zeitraum, der zwischen der Erzeugung des Nebels und seinem Eintritt in die Flüssigkeit liegt (für gewöhnlich gegeben durch den Weg, den der Nebel bis zu seinem Eintritt in die Flüssigkeit zurückzulegen hat, und durch seine Strömungsgeschwindigkeit), ist für den Betrag der Absorption von wesentlicher Bedeutung.

Über die Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung. Von Dr. K. Wolf (Ludwigshafen am Rhein).

Eine große Zahl der technisch wichtigen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe ist korngrößenabhängig, beispielsweise die Eigenschaften von Kunststoffen und Kautschuk von der Teilchengröße der Füllstoffe, die Deckkraft und Farbstärke von Farbstoffen von der Teilchengröße der Pigmente, der Ablauf von chemischen Reaktionen oder physikalisch-chemischen Vorgängen unter Beteiligung fester Körper von deren Korngröße (Verbrennung, Explosion, Katalyse, Abbinden von Zementen, ferner Adsorption, Quellung und Lösung); ebenso hängen die Eigenschaften von keramischen Massen, Sinterstoffen, Gläsern und ähnlichen Erzeugnissen von

der Teilchengröße der Ausgangsstoffe ab. Besonders wichtig ist das Teilchengrößengebiet unterhalb 30 μ.

Es wurde zunächst gezeigt, daß die bekannten Korntrennungsverfahren in technischem Maßstabe in diesem Gebiet versagen, insbesondere wenn scharfe, sich nicht überschneidende Trennungen verlangt werden. Es wurde ein neues Windsichtverfahren entwickelt, das auf einem genau physikalisch definierten Gegeneinanderwirken von Reibungskraft und Fliehkraft in einer ebenen Spiralströmung beruht. Die Luft strömt dabei tangential am äußeren Rande in einen flachen rotationssymmetrischen Raum ein und verläßt ihn durch eine axiale Auslaßöffnung. Sie beschreibt Bahnen angenähert von der Form logarithmischer Spiralen. Bringt man in diese Strömung ein Korngemisch ein, so wird das Feingut von der Strömung mit nach innen genommen und verläßt den Raum durch die axiale Öffnung, das Grobgut hingegen wird nach außen gedrängt und kann den Sichtraum durch Schlitze verlassen, die an der äußeren Umrandung angebracht sind. Für eine bestimmte Korngröße besteht Gleichgewicht zwischen Reibungs- und Fliehkraft. Bei dieser Korngröße (Korngrenze) erfolgt die Trennung. Hierfür wurde eine einfache Gesetzmäßigkeit aufgestellt, an Hand deren das Verfahren zur Beeinflussung der Korngrenze im einzelnen besprochen wurde.

Durch Schaubilder, in denen die angefallenen Mengen von Grobgut und Feingut in Abhängigkeit von den veränderten Bestimmungsgrößen aufgezeichnet sind, sowie durch Mikrophotographien dieser Güter konnte gezeigt werden, daß die Beeinflussung der Korngrenze tatsächlich so verläuft, wie es die Gleichung voraussagt. Insbesondere ist die Veränderung der Steilheit der Spirale von technischer Bedeutung, wobei einerseits durch die Vergrößerung der Eintrittsgeschwindigkeit der Luft bei unveränderlicher Gesamtluftmenge die Steilheit verringert und die Feinheit der Trennung vergrößert werden kann, andererseits durch Zugabe eines radialen Zweitluftstroms die Steilheit vergrößert und die Trennung vergröbert werden kann. Das letztere Verfahren bringt außerordentlich saubere Grobgüter.

Anschließend an diese systematischen Betrachtungen der physikalischen Vorgänge bei der Trennung wurde eine Anzahl von Trennungen und Fraktionierungen verschiedener Erzeugnisse gezeigt, insbesondere schwer zu sichtender Erzeugnisse, die teilweise sehr fein, klebend, faserig, spröd, leicht zerfallend, spezifisch leicht oder hygroskopisch sind, z. B. Holzmehl, Zinkoxyd, Ruß, Zinkstaub, Phthalsäure, Steinsalz, Farbstoffpigment, Kaolin, Kunststoffpulver. In allen Fällen wurde eine saubere Trennung auch im feinsten Gebiet erreicht. Das Verfahren ist patentrechtlich geschützt. Es wird gemeinsam mit einigen Maschinenbaufirmen praktisch ausgewertet und der allgemeinen Benutzung zugänglich gemacht.

[Auf der Tagung sprach noch E. Manegold-Dresden über die „Kennzeichnung von Kapillarsystemen". Er hat darüber in der Kolloid-Zeitschrift wiederholt ausführlich berichtet.

Die „Grundlagen der Staubfiltration an Trockenfiltern" von H. Witzmann-Berlin waren beim Eintreffen des Berichtes bereits im Druck in Form eines Referates; vgl. S. 240.]

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Dunken, H.-Halle, Physik.-chem. Inst., **Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber.** (Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 195, 1940.)

Für die Adsorption gab Freundlich nur eine Näherungsformel ohne physikalischen Inhalt. Letzteren brachte Langmuir durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die als Nebenvalenzreaktion aufzufassende Adsorption. Lassen sich seine Vorstellungen von den monomolekularen Schichten gerichteter Moleküle vom Wasser auf Nichtwässeriges übertragen?

Aus Versuchen mit Mischungen eines dipollosen und eines Dipolstoffes in Berührung mit Hg ergibt sich, daß die Anreicherung an der Grenzfläche abhängt von der Bilanz der Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Hg einerseits und den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel andererseits. Faßt man die Grenzfläche und die Lösung je als eine Phase für sich auf, so wird der Verteilungskoeffizient eines gelösten Stoffes in jeder der beiden Phasen geregelt. An Methanol-Heptan oder Hexadekanol-Heptan zeigt sich starke Grenzflächenaktivität in der Nähe einer Mischungslücke. In beiden Fällen wird der Stoff mit der kleineren Grenzflächenspannung angereichert, der in der Nähe der Mischungslücke in geringerer Konzentration vorhanden ist. So kann also auch der dipollose Stoff angereichert sein.

Beziehungen bestehen zwischen der Natur der polaren Gruppe, der Stellung eines Atoms dieser Gruppe im periodischen System und der Kettenlänge der Moleküle einerseits und der Größe der Grenzflächenspannung der reinen Stoffe gegen Hg und ihrer Oberflächenaktivität in Lösungen andererseits.

Ein Metall war als Grenzflächenpartner gewählt worden, weil die Adsorption an Metallen für die Frage der Grenzflächenschmierung von Bedeutung ist. Eine Weiterführung der von Hardy begonnenen Arbeiten ergibt eine zahlenmäßige Beziehung und einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und Reibungskoeffizient. R. E. Lg.

Adkins, H.-Madison, Univ., **Die Rolle des Katalysators.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1189, 1940.)

Die Güte der in der organischen Chemie verwendeten Katalysatoren setzt sich aus einer Vielheit von Einzeleigenschaften zusammen. Ihre Auffindung ist z. Z. mehr Kunst als Wissenschaft. Hat man einen durch viele tastende Versuche gefunden, so können die Deutungsversuche folgen. Immer aber soll man mehr das Ganze zu packen versuchen statt zu zerlegen. — Ein Haupterfordernis ist die Haltbarkeit. Mancher sogenannter Promotor schafft mehr Haltbarkeit, als daß er die Wirksamkeit an sich lenkt. Besonders die zu Oxydationen benutzten Katalysatoren, wie Ag, Cu, die Oxyde von V oder Mo + Fe, erneuern sich immer selbst, indem sie zwischen dem oxydierten und reduzierten Zustand pendeln. Ein Katalysator für Hydrogenierung muß sowohl H wie den H-Akzeptor adsorbieren und aktivieren. Er muß beide in einem geeigneten Verhältnis erhalten. Das erwünschte Reaktionsprodukt muß er desorbieren. Der Begriff der Adsorption muß dabei weit gefaßt werden.

Bei der Besprechung der aktiven Zentren werden die räumlichen Verhältnisse stark betont. Die Ausbeute des Äthanolzerfalls ist sehr verschieden groß, je nachdem der Titankatalysator aus der Tetraäthyl- oder aus der Tetrabutyl-Verbindung entstanden war (Adkins 1929). Auch der Unterschied von d- und l-Quarz bei gewissen Umsetzungen (Schwab 1932) spricht für die Bedeutung des Räumlichen. Auch die Selektivität steht damit im Zusammenhang.
R. E. Lg.

Raney, M.-Chattanooga, Tenn., **Nickelkatalyse.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1199, 1940.)

Die katalytische Wirksamkeit des Nickels und seiner Legierungen steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit dem spez. Gewicht, Teilchengröße, magnetischen oder pyrophorischen Eigenschaften des Metalls oder der Legierung. Berechnungen sind noch nicht möglich. Nur der Versuch kann entscheiden. R. E. Lg.

Cohan, L. H., und Gl. E. Meyer-Baltimore, Chem. Lab., **Die Eigenschaften von Flüssigkeiten in feinen Kapillaren. I.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2715, 1940.)

Die Oberflächenspannung von Wasser oder Toluol in Kapillaren von 2 μ Radius ist (ebenso wie die Dichte) nicht anders als in weiteren Kapillaren. Die von J. L. Shereshefsky (1928) festgestellte Verminderung des Dampfdruckes jener Flüssigkeiten in solchen Kapillaren kann also nicht auf Änderung der Oberflächenspannung oder Dichte zurückgeführt werden. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mc Mahon, B. C., E. J. Hartung und W. J. Walbran-Melbourne, Univ., Chem. Dep., **Studien über Membrandurchlässigkeit. II.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 515, 1940.)

Zucker wird vom Gel des Ferrozyankupfers negativ adsorbiert. Das gilt bei höheren Konzentrationen auch für NaCl und Na_2SO_4. Bei niederen Konzentrationen werden diese aber positiv adsorbiert.
R. E. Lg.

Washburn, E. R., und Ch. P. Keim-Lincoln, Nebr., Avery Lab., **Spreitung flüchtiger organischer Flüssigkeiten auf Wasser in Gegenwart einmolekularer Filme.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 1747, 1940.)

Die 1890 von Rayleigh gemachte Feststellung, daß Spuren von Verunreinigungen einer Wasseroberfläche die sonst zu erwartende Ausbreitung einer anderen Flüssigkeit verhindern können, trifft nicht in allen Fällen zu. So kann ein Tropfen Benzol den einmolekularen Film einer Flüssigkeit auf Wasser dann durchdringen und sich auf dem Wasser unter Verdrängung des anderen Films ausbreiten, wenn die ursprüngliche Kompression des letzteren gering war. Je höher die ursprüngliche Kompression des letzteren war, um so mehr wird die Ausbreitung des Benzols erschwert, bis es schließlich in Linsenform liegen bleibt. Das wird hier zu einem Verfahren ausgearbeitet, um die Fähigkeit verschiedener Flüssigkeiten, sich auf einer Wasseroberfläche auszubreiten, zu messen. Der ursprüngliche einmolekulare Film bestand aus Palmitin-, Stearinsäure oder Tristearin. Außer Benzol wurden aufgebracht Tropfen von Nitrobenzol, Toluol usw. Irrtümer können dann entstehen, wenn der ursprüngliche Film sich im aufgebrachten Tropfen zu lösen vermag. Werden die Dämpfe des aufgebrachten Tropfens z. B. von der einmolekularen Lage der Stearinsäure adsorbiert, so kann dadurch ein zu hoher Druck des letzten entstehen durch die Steigerung des Ausbreitungsvermögens der Stearinsäure.
R. E. Lg.

Langmuir, J., und D. F. Waugh-Schenectady **Drucklösliche und druckverschiebbare Anteile der einmolekularen Lagen von nativen und denaturierten Proteinen.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2771, 1940.)

K. B. Blodgett (1934) hatte ein „Indikatoröl" angegeben: Einem Automobilschmieröl waren durch Erhitzung hydrophile Gruppen erteilt worden, so daß es sich auf einer Wasserfläche zu einem unsichtbaren Film spreitete. Durch Zugabe eines nicht spreitenden Öles (Petroleum) konnte dem Film eine gewisse (durch Interferenzfarben meßbare) Dicke gegeben werden. Einen Tropfen solchen Indikatoröls hatten V. J. Schaefer (J. physic. Chem. **42**, 1089, 1938) auf den einmolekularen Film von Eiweißlösungen gebracht, die sich auf einer Wasserfläche ausgebreitet hatten. Das sich ausbreitende Indikatoröl nahm je nach der Eiweißart kennzeichnende Begrenzungen an. Dieses Verfahren wird hier angewandt, um das Molekulargewicht von teilweise verdauten Proteinen oder um das Verhalten von denaturierten Proteinen im Vergleich zu den nativen zu bestimmen. R. E. Lg.

Yamaguchi, Sh.-Tokyo, **Zur Erforschung der Struktur amorpher Filme durch eine neue Elektronenbeugungsmethode. I.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **38**, 12, 1940.)

In den Poren eines engmaschigen Pt-Netzes bildet eine gesättigte $ZnCl_2$-Lösung einen haltbaren Film, der auch im Vakuum soviel Wasser festhält, daß er großenteils flüssig bleibt. Wenn sich unmittelbar auf den Drähten etwas kristallisiertes $ZnCl_2$ ausscheidet, so macht sich dieses bei der Elektronenaufnahme durch scharfe Ringe bemerkbar. Diese gestatten die Bestimmung der Lage der Beugungshöfe, welche von dem noch flüssigen Anteil erzeugt werden. R. E. Lg.

Tokumitu, T.-Tokio, **Der Oxydfilm auf rostfreiem Stahl.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **38**, 59, 1940.)

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, daß der zuerst bei 60 Minuten langer Erhitzung auf 600° C entstandene Film aus α-$(Fe, Cr)_2O_3$ bei 15 Minuten langer Erhitzung auf 1000° C in $FeCr_2O_4$ übergeht.
R. E. Lg.

König, W., **Physikalische Untersuchung des Trocknungsvorganges bei Anstrichfilmen.** (Farben-Ztg. **45**, 785, 1940.)

Vergleich mit dem Übergang der Glasschmelze in die amorphe feste Form. Viskositätsbestimmungen mit dem Pendelhärteprüfer von P. H. Walker: Beschwerter Stahldraht, dessen Pendelausschlag sich allmählich vermindert, wenn die Schicht aus Leinölfirnis, Alkydharzlack usw. fester wird. Dem bei Beginn der Trocknung rasch abfallenden Pendelausschlag folgt ein Wiederanstieg. Das Minimum des Ausschlags dürfte dem Höchstwert an Klebrigkeit entsprechen. Mit der Verfestigung vermindert sich diese. Die Werte erweisen sich als stark abhängig von der Filmdicke.
R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Simha, R.-New York, Columbia Univ., Chem. Dep., **Der Einfluß der Brown'schen Bewegung auf die Viskosität von Lösungen.** (J. physic. Chem. **44**, 25, 1940.)

Berechnungen zu der Annahme von Jeffery (1922), daß es Teilchen von Ellipsoidform seien. Es ist zu unterscheiden zwischen den abgeplatteten und verlängerten Rotationsellipsoiden (Scheibchen und Stäbchen). Die bisherigen Untersuchungen genügen noch nicht zur Entscheidung zugunsten einer Strömung nach Poiseuille oder Couette. Die Biegsamkeit der Teilchen muß in Rechnung gesetzt werden.
R. E. Lg.

Mentzel, **20 Jahre deutsche naturwissenschaftliche Forschung.** (Forschungen und Fortschritte **17**, Nr. 1/2, Januar 1941.)

In diesem allgemeinen Überblick des Präsidenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Vizepräsidenten des Reichsforschungsrates, Ministerialdirektor im Reichsministerium für Wissenschaft usw. heißt es auf der ersten Seite:

„Das Gesicht der Entwicklung der allgemeinen Chemie nach dem Weltkriege wurde schließlich maßgeblich bestimmt durch die Entwicklung und den Ausbau der Kolloidforschung. Ihre Erkenntnisse beeinflußten grundlegend die Herstellung und Verarbeitung von Textilien, keramischen Stoffen und Zementen sowie die Schaffung von Verfahren zur Aufbereitung und Trennung der Rohstoffe aus armen Lagerstätten. — — Der gewaltige Aufschwung, den die moderne Kolloidforschung gerade in den letzten Jahren genommen hat, war nur denkbar durch die erst seit kurzem bestehende Möglichkeit zu intensivem Einsatz vielfältigen und kostspieligen experimentellen Rüstzeuges: Optik aller Wellenlängen, Elektronenstrahlen, Übermikroskopie, Kinematographie mit Zeitlupe und Zeitraffer haben dafür ebenso gedient wie die hochentwickelten analytischen und präparativen Hilfsmittel. Die technischen Erfolge auf diesem Forschungsgebiet äußern sich bereits jetzt sehr deutlich im Bereich der küntlichen Faserstoffe, der Waschmittel und neuer synthetischer Werkstoffe usw."
Wo. O.

King, jr., B. W.-Urbana, Ill., **Die Wirkung der Teilchengröße und des Brechungsindex auf die Reflexion.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 221, 1940.)

Die Reflexion von (in Glyzerin eingebettetem) Zirkonpulver, das bei 0,5 μ Durchmesser der Teilchen = 65 Proz. ist, nimmt gleichmäßig ab auf 5,3 Proz., wenn die Teilchengröße auf 37,5 μ ansteigt. R. E. Lg.

Anderson, H. V., und F. P. Hochgesang-Bethlehem, USA., Dep. of Chem., **Reaktion zwischen Kupfersulfat und Natriumsilikat.** (J. physic. Chem. **44**, 439, 1940.)

Obgleich hier die Lösungen durcheinandergewirbelt werden, haben die Ergebnisse einige Bedeutung für die Silikatgewächse. Es entsteht das basische Sulfat

$$4\,CuO \cdot SO_3 \cdot 3\,H_2O,$$

oft gemischt mit

$$3\,CuO \cdot SO_4 \cdot 2\,H_2O,$$

in kolloider oder ausgesprochen kristalliner Form. Amorphe Silikate können eingeschlossen sein.
R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., und F. T. Eggertsen-Minneapolis, Univ., **Untersuchung über Altern und Mitfällung, XXXII.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2125, 1940.)

Unter gewöhnlichen Bedingungen wird Bleichromat so feinkörnig gefällt, daß eine mikroskopische Bestimmung der Teilchengröße nicht gelingt. Es wird deshalb die Tatsache ausgenutzt, daß ein Teil Wollblau von 2 Teilen Bleichromat adsorbiert wird. — Aus 95proz. Äthanol wird Bleiazetat als monomolekulare Lage auf Bleiazetat adsorbiert. Dieses sowie die Umsetzung von radioaktivem Blei mit nichtradioaktivem kann ebenfalls zur Bestimmung der Teilchengröße und ihrer Veränderung beim Altern des Niederschlags benutzt werden.
R. E. Lg.

Kerr, R. W.-Argo, Ill., Corn Prod. Refining Co., **Das relative Reduktionspotential der Stärke.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2735, 1940.)

Untersuchungen über Weizenstärke, da im Schrifttum die Angaben über die Molekulargrößen verschiedener Stärkearten zwischen Ketten von 20 und vielen Tausenden von Glukopyranose-Einheiten schwanken. Die polarographischen Bestimmungen der freien Aldehydgruppen lassen vermuten, daß die elementaren Stärkemoleküle aus Ketten von verhältnismäßig wenig Glukopyranose-Einheiten bestehen.
R. E. Lg.

Nurd, Ch. B., und A. J. Marotta-Schenectady, Union College, **Untersuchungen an Kieselsäure-Gelen. XII.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2767, 1940.)

Das Gleichbleiben des p_H beim Erstarren von Mischungen von Natriumsilikat mit Essigsäure oder anderen schwachen Säuren ist zurückzuführen auf die Pufferwirkung der gebildeten Salze. Ein früherer Befund besagte, daß letztere beim Mischen mit HCl oder H_2SO_4 wegfällt. Von ursprünglich p_H 7,0 steigt das p_H vor und während der Erstarrung an. Das wird jetzt auch bei der dreibasischen Phosphorsäure bestätigt. Es wird vermutet, daß Monokieselsäure eine viel stärkere Säure ist, als es bisher angenommen worden war.
R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Barrett, H. M., A. W. Birnie und M. Cohen-Toronto, Univ., Dep. of Chem., **Die Adsorption von Wasserdampf auf Kieselsäure-Oberfläche durch direkte Wägung.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2839, 1940.)

Verwendung einer Waage mit einer Empfindlichkeit von 10^{-9} g. Messung der Adsorption von Wasserdampf bei 30° C auf Quarzglaspulver, das mit 230 bis 270 Maschen gesiebt war, bei 0,01 und 26 mm Druck. Es ergibt sich eine rasche reversible Adsorption und eine langsame, nichtreversible, deren Ende nach 2 Wochen noch nicht erreicht war, und die anscheinend aus einer Diffusion des Wassers ins Innere der Kieselsäure besteht. Säurevorbehandlung vermindert den reversiblen Anteil um etwa 35 Proz. Dazu kommen weitere 30 Proz., wenn man das Pulver vorher auf Rotglut erhitzt hatte. — Bei 30° C und 1 mm Druck wird nur $^1/_{10}$ molekulare Lage adsorbiert. Die volle einmolekulare Lage wird bei 23,2 mm Druck erreicht.
R. E. Lg.

Lieseberg, Cl.-Heidelberg, Lenard-Inst., **Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern.** (Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 269, 1940.)

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit von Radiumlösungen zu Eichzwecken war die Feststellung von A. Becker (1933) bedeutsam, wonach selbst so kleine Zusätze von Sulfaten oder Karbonaten, die noch

keine Trübung veranlaßten, das Emaniervermögen der Flüssigkeit herabsetzten. Becker nahm eine Komplexbildung innerhalb der Flüssigkeit an. — Besonders Ba neigt zur Mischkristallbildung. Der früher übliche Zusatz des Ba zur Haltbarkeitssteigerung ist zu verwerfen.

Aus Adsorptionen von Emanation an Glas, Quarz, Kieselgel, Kohle (O. Hahn 1927, G. Neutard 1933, W. Siebert 1937) hatte sich ergeben, daß sie in der gleichen Weise wie die anderer Gase erfolgen. Die Einfachheit des Meßverfahrens veranlaßte hier dazu, die Unterschiede im Adsorbiervermögen verschieden bereiteter Zinksulfid-Phosphore zu untersuchen. Es ergibt sich, daß ein Schwermetalleinbau in den Phosphor eine Verminderung der Adsorptionsfähigkeit herbeiführt. Das wird gedeutet durch eine mit Stoffzusammenballung verbundene Bildung großer Zentren um das Metall. R. E. Lg.

Mecheels, O.-M.-Gladbach, **Der Printograph, ein Kontrollapparat für Verdickungen und Druckfarben.** (Melliands Textilber. **21**, 589, 1940.)

Der ursprünglich für die Mehlphysik bestimmte Widerstandsaufzeichner von Brabender läßt sich auch benutzen zur Konsistenzbestimmung der in der Textilindustrie benutzten Druckfarben sowie zur Messung der Verdickungskraft eines Verdickungsmittels. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Vegard, L.-Oslo, **Fortgesetzte Untersuchungen über das aureale Leuchten und die obere Atmosphäre.** (Geofys. Publikasjoner **12**, Nr. 14, 1940.)

Annahme, daß die obere Erdatmosphäre von der Sonne nicht nur Elektronen erhält, sondern auch durch Lichtdruck getriebenen H und Na. Letzteres schaffe die gelben Na-Dublets des Zwielichtes. R. E. Lg.

Rauterberg, E.-Halle, Inst. f. Pflanzenbau, **Die Wirkung von Stallmist auf den Boden unter besonderer Berücksichtigung der Phosphorsäure im Stallmist.** (Forschungsdienst **10**, 128, 1940.)

Die Phosphorsäure lagert sich hauptsächlich an die kolloiden Teile des Stallmistes an, wodurch sie beweglicher und den Pflanzen zugänglicher werden soll als die Phosphorsäure der üblichen Düngemittel. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Über die Intensität der Beugungspolarisation von Muskeln in verschiedenen Altersstadien.** (Z. Altersforschg **2**, 15, 1940.)

Messungen der Doppelbeugung (des Dityndallismus) an Kopfmuskeln von Vespa ergeben mit deren zunehmendem Alter eine Zunahme, die als Folge der leptonischen Formänderung der Myosinmolekeln gedeutet und mit andern thanatologischen Veränderungen (Entladung, Dehydratation, erhöhte Aggregation) in Einklang gefunden wird. —r.

Weitzmann, G.-Bad Elster, **Der Einfluß von Serum und Plasma junger und alter Menschen auf das Wachstum menschlicher embryonaler Gewebskulturen.** (Z. Altersforschg **2**, 81, 1940.)

Wie von A. Carrel und A. H. Ebeling an Hühnchenembryonenkulturen werden auch an solchen menschlicher Embryonen bei Verwendung von Plasma und Serum von Greisen Wachstumshemmungen gefunden, die nach der Diskussion weniger durch den Mangel wachstumsfördernder Substanzen, als hauptsächlich durch „Schlacken"-Anreicherung des Blutes hervorgerufen werden. —r.

Köppel, Joh.-Leipzig, **Die Eiweißtrübungskurve des Blutserums in Abhängigkeit vom Lebensalter.** (Z. Altersforschg **2**, 220, 1940.)

Die Nephelometrie der Sera ergibt in verschiedenen Altersklassen gewisse, mit Strukturänderungen der Eiweißmolekel erklärbare Verschiebungen des Trübungseffekts, die eine Verminderung der Wasserbindungsfähigkeit und der Feinverteilung der Eiweißmolekeln im Alter bedingen. —r.

Wada, B.-Tokyo, **Experimentelle Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung III.** (Cytologia **9**, 460, 1939.)

Staubfadenhaarzellen von Tradescantia reflexa im Stadium der Teilungsfiguren erfahren entweder eine ausgeprägte Entmischung des Zytoplasmas ($CHCl_3$, CCl_4, CH_3OH, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, Anisol, $C_6H_4(CH_3)_2$, Benzin, Leuchtgas) oder eine Verflüssigung und dann Entmischung (n-C_4H_9OH, CH_3COCH_3, HCHO, COS_2, C_6H_6) oder eine „Gelifikation" ohne merkliche Entmischung (HCN, H_2S, CH_3CO_2H) oder nach einer Quellung von Zytoplasma und Chromosomen eine Entmischung des ersteren (NH_3). —r.

Wada, B.-Tokyo, **Experimentelle Untersuchungen lebender Zellen in der Teilung, IV.** (Cytologia **10**, 158, 1939.)

Durch ein Dampfgemisch von NH_3 und $CHCl_3$ kommt es zunächst zu einer Quellung der Chromosomen und Spindelsubstanzen und so zu einer Störung der gesamten Karyokinese, wobei die Chromosomen die Struktur des Ruhekernes annehmen, die Spindelsubstanz sich in jene des Phragmoplasten umbildet und neben den Chromosomen in hyaliner Form anhäuft. Schließlich kommen Syndiploid-, Riesen-, Zwergkerne und mehrkernige oder kernlose Zellen zustande. —r.

Krüger, E., **Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf die Sporangienkeimung und die Differenzierung der Zoosporen bei Phytophthora infestans.** (Arb. Biol. Reichsanst. **23**, 51, 1939.)

Alkalinitrate verhindern Zoosporenbildung bei weit höheren Konzentrationen als Cu oder Fe und rufen bei noch höheren Konzentrationen die Bildung eines Keimschlauches der Sporangien ohne Zoosporenerzeugung hervor; außer den Schwermetallen bewirken nur Li und Ba ein Absterben der Sporangien. Die als K-Verbindungen geprüften Anionen führen zu der Wirkungsreihe:

$$SO_4 < Cl < NO_3 < Br, SCN < J.$$

Organische Verbindungen sind nur schwach wirksam. Die Cu-Spritzmittel können also nur durch Fe-Verbindungen ersetzt werden. —r.

Strugger, S.-Hannover, **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über die Aufnahme und Speicherung des Akridinorange durch lebende und tote Pflanzenzellen.** (Jenaische Z. Naturwiss. **73**, 97, 1940.)

Bei Verdünnung auf $^1/_{10000}$ und 10 Min. Färbedauer findet sich an Zwiebelschuppenzellen von Allium unter p_H 3 an Zellwänden schwach grüne, über diesem IEP der Wände bis p_H 6,42 stark kupfer-

rote, von p_H 6,42 bis in den alkalischen Bereich in den Vakuolen kupferrote Fluoreszenzfärbung, während von p_H 4,76 bis ins Alkalische Kern und Zytoplasma den Farbstoff speichern (vital stets grün, abgestorben kupferrot). Das Verhalten erklärt sich daraus, daß der basische Farbstoff im sauren Bereich bis p_H 6,48 stark dissoziiert, im alkalischen Gebiet aber molekular gelöst ist; bei Grünfluoreszenz erfolgt Wandfärbung durch Imbibition, bei kupferroter infolge Kationenadsorption (Konzentrationseffekt! — vgl. die toten Protoplasten!). Vitalgefärbte Zellen bleiben noch tagelang am Leben und plasmolysieren normal mit $CaCl_2$ und KCl (Kappenplasmolyse mit KCNS). —r.

Bungenberg de Jong, H. G.-Leiden, und O. Bank, **Zur Morphologie von Komplexgelkörpern.** (Protoplasma **33**, 321, 1940.)

Die Koazervattropfen geben bei langsamer Gelatinierung und geringer Größe homogene Gelkörper, bei steigender Größe ähnliche, aber mit größeren Vakuolen versehene und bei rascher Gelatinierung eine Netzstruktur. Die Abhängigkeit der Strukturausbildung von Tropfengröße und Geschwindigkeit der Gelatinierung wird durch deren hemmenden Einfluß auf das Verschmelzen der Vakuolen verständlich. Das Ladungsvorzeichen der Koazervattropfen ist für die Strukturbildung ohne Bedeutung oder nur für die Schaum- und Hohlkörperbildung wichtig. Die Struktur kann durch Salze wie durch p_H-Verschiebungen reversibel unkenntlich gemacht werden; auch die Herausbildung eines neuen Koazervatsystems bei Einwirken von Kolloid- oder Farbstoffkationen ist reversibel, und in homogenen Gelkörpern mit einigen größeren Vakuolen kann durch bestimmte Salzzusätze zum Farbstoff eine elektive Vakuolenfärbung erzielt werden. [Im letzteren Falle entstehen vielleicht durch den Salzzusatz Membranpotentiale und damit Wassertransporte, an die die elektive Färbung gebunden ist.] Aus dem Verhalten gegen Kolloid- und Farbstoffkationen wird auf eine submikroskopische Struktur der Gelkörper geschlossen, die in einem starren Gerüst aus Gelatinekationen besteht, an das die mobilisierbaren Arabinatanionen gehängt sind. Genaue Untersuchungen haben weiter ergeben, daß die gelatinierenden Tropfen stärker negativ werden, solange dabei nicht das p_H konstant gehalten wird; wahrscheinlich wird das Äußere dadurch mehr positiv, als der Koazervattropfen war.

Bemerkenswert ist die aus den Modellversuchen entwickelte Arbeitshypothese über die Ladung von Kern und Zytoplasma und deren Färbungsverhalten. Bei Kernfärbung mit sauren Farbstoffen, die aus angesäuerter Lösung dargeboten werden, mögen die Farbstoffe nach Passieren der Kernmembran in Wechselwirkung treten (Diffusfärbung des Kernes); die basischen Kernfarbstoffe (nicht die Vakuolenfarbstoffe) mögen mit der Nukleinsäure des Chromatins reagieren. —r.

Pfenniger, L., und A. Frey-Wyssling-Zürich, **Über die Wegsamkeit des Intermizellarsystems sekundärer Zellwände.** (Protoplasma **33**, 371, 1940.)

Röntgenometrisch sind in Bastfasern parallel zur Streichrichtung miteinander kommunizierende Kapillaren nachgewiesen worden (s. Kolloid-Z. **80**, 239, 1937), die nach den hier dargelegten sinnreichen Versuchen auch nach Imbibition mit hydrophoben Einschlußharzen für Wasser und wassergelöste Farbstoffe (Wasserblau, Kongorot, Benzoazurin, Azurblau) wegsam bleiben; positive Farbstoffe in Lösung werden wohl durch Kapillarabsorption am Einwandern gehindert. —r.

Hofmeister, L.-Wien, **Die Wasserpermeabilität des Drüsenepithems von Saxifraga.** (Protoplasma **33**, 399, 1940.)

Die Zellen der Hydathoden von Saxifraga lingulata zeigen im Vergleich zu denen des Mesophylls einen sehr raschen Plasmolyseverlauf, aus dem nach der Methode Höfler's (s. Kolloid-Z. **54**, 237) eine Konstante von 1,43 (beim Mesophyll 0,42) errechnet werden kann. Selbst wenn diese untere Grenze der Wasserpermeabilität angenommen wird, finden wir einen ähnlichen Wert nur bei dem Lebermoos Trichocolea und in ähnlichen Größenordnungen bei andern niederen Pflanzen. Auch bei Reduktion der Konstanten auf die verfügbare Zytoplasmaoberfläche sind die Werte bei den Epidermiszellen mehr als doppelt so hoch wie bei denen des Mesophylls. Vielstündige Wässerung der Objekte nähert die Wasserpermeabilität der Epidermiszellen jener des (dadurch kaum beeinflußten) Mesophylls. [Die zur Erklärung angenommene Entmischung in den äußeren Plasmagrenzschichten als Ursache der Durchlässigkeitsabnahme bedarf wohl noch weiterer Beweise.] —r.

Janssen, L. W.-Rotterdam, **Biosynthese und die Entwürfe von Proteinstrukturen.** (Protoplasma **33**, 410, 1940.)

Unter Benutzung aller wichtigeren Fortschritte der Eiweißchemie der letzten 20 Jahre werden Vorstellungen über die Bildung der Polypeptidketten aus einem Gerüst von Zuckermolekeln, über Bau und Länge der Ketten, ihre lamellaren und zwischenlamellaren Bindungen, die Biosynthese des Proteinmoleküls usw. entwickelt. Die so sich ergebenden Anschauungen zur Leptonik der Eiweiße lassen unter diesen zwei Hauptgruppen unterscheiden; die meisten enthalten eine Menge aromatischer Aminosäuren und bestehen aus parallel gestellten Platten, andere (wie Kollagen, Edestin) enthalten nur wenige oder keine jener Aminosäuren und bestehen aus langen Bändern. Die größere Gruppe wird weiter unterteilt in solche Eiweiße, die unmittelbar eine starre Struktur bekommen (globulare Eiweiße, Keratin, Myosin) und solche, die in plastischer Form synthetisiert werden und hinterher durch einen mechanischen Vorgang Starrheit bekommen (Seidenfibroin). Dagegen soll das bekannte Bild W. T. Astbury's von der gestreckten α-, der normalen β- und der überkontrahierten Form (der vorletzten Untergruppe) durch ein neues ersetzt werden; zum Unterschied von Astbury nimmt Verf. die Lage der Polypeptidketten im ungestreckten Zustande nicht parallel, sondern senkrecht zur Faserachse an und entwirft eine fast parallele Lage erst für den gestreckten Zustand. —r.

Badenhuizen, N. P.-Amsterdam, **Wachstum und Korrosion des Stärkekorns in Verbindung mit unserer heutigen Kenntnis der mikroskopischen und chemischen Organisation.** (Protoplasma **33**, 440, 1940.)

Die in Ergänzung zu früheren Arbeiten (s. Kolloid-Z. **82**, 230; **83**, 105, 1938) angestellten morphologischen Untersuchungen über Wachstum und Korrosion des Stärkekorns bestätigen das Bild seiner Leptonik, wie sie aus den angeführten chemischen Untersuchungen folgt. Danach wird das Korn aus kurzen und langen Ketten aufgebaut, die durch

seitliche Anziehung zu einem Netzwerk verbunden sind, das unter verschiedenen Bedingungen sein Aussehen ändert, indem intermolekulare Zwischenräume auftreten oder verschwinden (vgl. auch Frey-Wyssling's Monogr., zit. in Kolloid-Z. **86**, 398, 1939). Speziell aus Befunden bei Quellungsversuchen wird gefolgert, daß eine Amylopektinmembran um das Amylosekorn ebensowenig wie präformierte Würfelelemente vorkommen. —r.

Weber, Fr.-Graz, **Tüpfel-Reaktionen zur Orientierung über den Vitamin C-Gehalt von Pflanzen.** (Protoplasma **33**, 474, 1940.)

Als bequeme, empfindliche Probe zum Askorbinsäurenachweis an Pflanzensäften und zum Auffinden daran reicher Pflanzenteile hat sich die Tüpfelreaktion mit Gelatine als Grundlage und $^{n}/_{1000}$ 2,6-dichlorphenol-Indophenol bzw. 2 Proz. Kakothelin als Reagens erwiesen. —r.

Härtel, O.-München, **Physiologische Studien an Hymenophyllaceen, II.** (Protoplasma **34**, 489, 1940.)

Von den Ergebnissen sei nur erwähnt, daß sich die Pflanzen an geringere Feuchtigkeitsgrade durch erhöhten osmotischen Wert anzupassen vermögen, daß aber auch die Viskosität des Protoplasmas nach Austrocknen erhöht ist. —r.

Bukatsch, Fr., und M. Haitinger-München und Berlin, **Beiträge zur fluoreszenzmikroskopischen Darstellung des Zellinhaltes, insbesondere des Cytoplasmas und des Zellkerns.** (Protoplasma **34**, 515, 1940.)

Durch simultane wie durch sukzedane Behandlung von Alliumgeweben mit 3—4 Teilen Coriphosphin O oder HK $^{1}/_{10000}$ und 1 Teil „Fuchsin" $^{1}/_{10000}$ wird am Kern grünlichgelbe Fluoreszenz im UV festgestellt, während das Plasma orange aufleuchtet. Jene beruht auf der Wirkung auf das Chromatin. Für die Kerndarstellung sind auch Akridinorange NO, Sanguinarin aus Chelidoniumauszug u. a. geeignet, worüber aber die Arbeit selber eingesehen werden möge. —r.

Spek, J.-Heidelberg, **Metachromasie und Vitalfärbung mit p_H-Indikatoren.** (Protoplasma **34**, 533, 1940.)

Nach einleitender kritischer Besprechung aller Erscheinungen, bei denen eine im Farbton von Umgebung oder Farblösung abweichende Färbung auftritt, werden Modellversuche mit chromotropen Stoffen und metachromatischen Farbstoffen mitgeteilt; danach wird von den metachromatischen, basischen Farbstoffen nach Ausfällung der chromotropen Stoffe mit diesen ein dehydrierter Komplex gebildet, in dem der Farbstoff den Ton wie im ausgesalzenen, des Lösungsmittels beraubten Zustande annimmt. Diese Farbe des Farbsalzmoleküls unterscheidet sich bei den metachromatischen Farbstoffen von der verdünnter Lösungen und des Farbtons. [L. Lison's „metachromatische Modifikation" der Farbstoffe bezieht sich wohl meist nur auf den undissoziierten Farbstoff molekularer Löslichkeit. Die älteren Versuche, die Identität der „metachromatischen Modifikation" der Farbstoffe mit der Farbbase zu beweisen oder zu widerlegen, übersehen zahlreiche Fehlerquellen, vor allem infolge auf verschiedene Weise möglicher Komplizierung mit farbigem Tyndall-Licht; Lison berücksichtigt nicht, daß viele der Farbstoffe Fluoreszenz zeigen, und die diese erregenden Banden im Spektrum verschieden auffällig sein können.] Lison's Annahme, daß hochmolekulare Stoffe durch eine OSO_3H-Gruppe an einer Kohlenhydratmolekel chromotrop werden, wird zurückgewiesen, da sich beispielsweise reine Arabylschwefelsäure im orthochromatischen Ton anfärben kann; erst nach Bildung der dehydrierten Komplexe tritt der metachromatische Ton auf. [Ob auch noch andre organische Stoffe einen dehydrierten Komplex bilden und metachromatischen Farbton annehmen können, bleibt zu prüfen.] Zum Verständnis der Bandenspektren vitalgefärbter Zellen ist die Kenntnis der optischen Eigenschaften der Farbstoffe in reinen Wasserlösungen und der Veränderung im kolloiden Medium nötig. Hierzu werden Befunde mit Toluidinblau, Kresylechtviolett, Nilblausulfat B, Neutralrot und Brillantkresylviolett (letzteres ist nicht metachromatisch!) mitgeteilt; vielfach zeigen die Banden im lebenden Protoplasma eine auffällige Rotverschiebung, die ähnlich stark nur bei Adsorption der Farbstoffe an Kolloiden ist. Indem andere Abweichungen der Spektren vitalgefärbter Zellen von denen der Farbstoffe in sauren oder alkalischen Puffern nicht gefunden werden, treten in der Zelle wohl keine neuen Modifikationen der Farbstoffe auf. Im Vitalversuch mit lebendem Protoplasma (wahrscheinlich auch mit den Zwischenzellsubstanzen lebenden Knorpels) erfolgt vermutlich nie eine Ausfällung chromotroper Substanzen durch metachromatische Farbstoffe (allerdings ist das Verhalten von Granulen noch nicht geprüft). Bei Beachtung aller Begleitumstände ist zu schließen, daß mindestens die auffälligeren Farbumschläge bei Vitalfärbung mit Indikatoren nicht metachromatisch, sondern von unterschiedlicher Azidität bedingt sind. —r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Mizellierung der Turgeszenz- und Wachstumsmechanismen der Pflanzen.** (Biol. Gener. **14**, 507, 1939.)

Daß pflanzliche Zellwände am leichtesten senkrecht zu ihren Mizellen gedehnt werden können (Mizelldehnungssatz), wird an vielen neuen Objekten für obige Vorgänge ebenso wie für Kohäsions- und Quellungsmechanismen bestätigt. Bei Wechsel der Wachstumsrichtung wird ein solcher der Mizellierung, und zwar nicht durch Abschwenken der Mizellen, sondern durch Auflagerung andersmizellarer Sekundärlamellen festgestellt. Der Zusammenhang der Mizellierung mit der Zellentwicklung wird ferner an Elementen des Mesophylls von Blättern dargelegt, und endlich werden auch die Reizbewegungen der Drosera- und Pinguicula-Blätter wie ihre Entfaltung als Auswirkungen des Zellwandbaues erkannt. —r.

Niethammer, A.-Wien, **Der Wert substantiver Farbstoffe bei der Charakteristik von Früchten und Samen.** (Biol. Gener. **14**, 552, 1939.)

Die Keimkraft verändernde Strukturänderungen gehen an Roggen-, Weizen-, Gerstenkörnern, Früchten von Leguminosen, Kaffee, Kakao usw. mit veränderter Speicherung von Oxaminblau B einher; Färbbarkeitsänderungen werden außerdem an verschieden alten Roggenkörnern und an gewissen an Wuchsstoff reichen Geweben mit leicht und stark plasmolysierbaren Zellen hoher osmotischer Werte festgestellt. —r.

Ganzinger, K.-Wien, **Vergleichende Untersuchungen über die schädigende Wirkung von Hexamethylentetramin auf pflanzliche Zellen und über sein Permeiervermögen.** (Biol. Gener. **14**, 587, 1939.)

Neben großen Unterschieden in der Absterbezeit zeigen die verschiedenen Zellen bei Einwirken des

als schädliches Plasmolytikum bekannten Mittels einen wechselnden Absterbeverlauf. Oft bewirkt das Reagens eine pathologische Permeabilitätszunahme der Protoplasten, die durch fortlaufende plasmometrische Bestimmungen nachweisbar ist. Zellen der Wasserblätter von Salvinia und des Stengelparenchyms von Chrysosplenium sterben bereits ab, bevor osmotisch nachweisbare Mengen des Mittels in die Vakuole eingedrungen sind; Stengelzellen von Helleborus, Soldanella und Saponaria nehmen es rasch auf, können aber noch lange ohne kenntliche Schädigung in ihm aushalten. Zwischen der Resistenz der Objekte und dem Permeabilitätsverhalten sind jedenfalls keine eindeutigen Beziehungen zu finden. (Weitere Einzelheiten in der Arbeit selber.) —r.

Rogall, E., **Über den Feinbau der Kieselmembran der Diatomeen.** (Planta **29**, 279, 1939).

Die gut gereinigten, geglühten Schalen je einer Biddulphia- und Coscinodiscus-Art enthalten neben organischem Material nur reine SiO_2, nicht Silikate. Die Kieselmembran rezenter und jungfossiler Objekte ist nach röntgenographischer Untersuchung subkolloidal-amorph, die alter Fossilien zeigt Opalstruktur. —r.

Burström, H.-Stockholm, **Über die Schwermetallkatalyse der Nitratassimilation.** (Planta **29**, 292, 1939.)

Von den Versuchen der NO_3-Speicherung isolierter Wurzeln und der NO_3-Assimilation der Wurzeln oder des Pflanzenbreies sei nur die theoretische Folgerung hier erwähnt. Anscheinend fungiert das autoxydable Fe in den Zellen besonders als Oxydationskatalysator, das bei physiologischer C_H reduzierte (2-wertige) Mn aber als Reduktionskatalysator. —r.

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle, I. Versuche mit Rhodaminen.** (Planta **29**, 376, 1939.)

Versuche über die elektrische Aufladung der Rhodamine B, 6 G, 3 B und S und ihre Ausschüttelbarkeit aus wässerigen Lösungen verschiedener C_H durch Chloroform, Olivenöl, Toluol und Ölsäure ergeben außer bei Ölsäure und deren Gemischen mit Olivenöl die Farbstoffaufnahme aus jenen Lösungen jenes p_H-Bereiches, in dem die Farbstoffe nicht oder wenig dissoziiert sind. Da die Farbstoffe von gerbstofffreien Zwiebelschuppenepidermiszellen gleichfalls entsprechend der C_H der Farbstofflösung gespeichert werden, wird auf ihre Speicherung durch die Zelle als elektro-neutrales Molekül nach Maßgabe der „Löslichkeit" in organischen Lösungsmitteln geschlossen. Dabei dürften Lipoide und Säuren zumal in der Vakuole wichtig werden. Die Permeabilität der Farbstoffe ist zwar für die Speicherung die Voraussetzung, soll aber bei basischen Farbstoffen gegenüber dem Löslichkeitsmechanismus zurücktreten. —r.

Arens, K.-Köln, **Bestimmungen des Turgordruckes an einer Einzelzelle mit dem Manometer.** (Planta **30**, 113, 1939.)

In das Zwischenstück der beiden Druckkammern des Apparats wird eine Internodialzelle von Nitella luftdicht eingelegt, die mit ihren Enden in die Druckkammern ragt. Wenn Luft durch eine Kammer geleitet wird, kommt es zum Turgorverlust und Absinken der Zellenden. Wird nun der Druck in einer der Kammern durch eingeleitete Preßluft gesteigert, bis die ursprüngliche Lage der Zellenden erreicht wird, so entspricht der erforderliche Überdruck dem initialen Turgordruck der Zelle. —r.

Macke, W., **Untersuchungen über die Wirkung des Bors auf Helodea canadensis.** (Z. Bot. **34**, 241, 1939.)

Durch 10- bis 100-fach verdünnte 1—2proz. B-Lösungen entstehen bei Belichtung an den Zellwänden spezifische Verdickungen und Zapfen (hauptsächlich aus Pektinen). Die Viskosität ist durch 1,25proz. Lösung im Licht geringer als sonst, im Dunkeln schwach erhöht. Die Plastiden in den Belichtungsversuchen schrumpfen, bekommen deutlichere Grana und zeigen bei 14tägiger Vorbehandlung eine herabgesetzte Assimilation. Es wird vermutet, daß die C_B auf den Kohlenhydratstoffwechsel einwirkt. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Wolff, A., **Asbestosia pulmonum.** (Nord. hyg. Tidsskr. **21**, 1 u. 33, 1940.)

Asbestose wurde in Norwegen erst beobachtet, seitdem Asbest als Verdichtungsmittel für Säurebehälter verwendet wurde. R. E. Lg.

Geck, W. H., **Faserstaubexplosionen, I.** (Melliands Textilber. **21**, 523, 1940.)

Hinweis, daß auch hier der Übergang von Verpuffung zu Explosion und endlich zu Detonation ein allmählicher ist. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Wells, C., und E. B. Pearsall-Pittsburgh, **Diffusion in Metallen.** (Ann. Progr. Rep. Metals Res. Lab., Carnegie Inst. **1940**, 9.)

I. Bis zu 1250° C ist die Diffusion des Kohlenstoffs im Austenit nicht von der Korngröße beeinflußt. Ein Gehalt an Mn oder Ni im Stahl erhöht das Diffusionsvermögen des C.

II. Ein C-Gehalt von mehr als 1,25 Proz. erhöht die Diffusion des Mn im Austenit.

III. Das Diffusionsvermögen von Ni in γ-Eisen ist $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ von dem des Mn und $^1/_{100000}$ von dem des C. R. E. Lg.

George, H. P.-Pittsburgh, **Wirkung der Korngröße auf die Diffusion im Kupfer—Zink-System.** (Ann. Progr. Rep. Metals Res. Lab., Carnegie Inst. **1940**, 9.)

Oberhalb 700° C ist die Diffusion in Cu—Zn-Legierungen die gleiche bei Einkristallen und bei polykristallinen. Bei 365° C ist aber die Diffusion in letzteren schneller. Also tritt der Korngrößeneffekt erst bei tieferen Temperaturen auf. R. E. Lg.

Rhines, F. N., und R. A. Colton-Pittsburgh, **Schnelligkeit der Homogenisierung in Pulverbriketten von Kupfer—Nickel-Mischungen.** (Ann. Progr. Rep. Metals Res. Lab., Carnegie Inst. **1940**, 11.)

Die röntgenographisch festgestellte Homogenisierung erfolgt rascher bei Cu-Überschuß, weil die Diffusion des Ni in Cu rascher erfolgt als die des Cu in Ni. R. E. Lg.

de Haller, P.-Zürich, T. H., Inst. f. Aerodyn., **Erosion und Kavitationserosion.** (Hdb. d. Werkstoffprüfung **2**, 471, 1939.)

Im Gegensatz zur (chemischen) Korrosion ist die Erosion ein mechanischer Vorgang: durch Festkörper, die von der strömenden Flüssigkeit mitgeführt werden, oder Tropfenschlag, oder Hohlraumbildung mit folgender Implosion (= Kavitation). Die Widerstandsfähigkeit gegen solche Stoßwirkungen steigt mit abnehmender Korngröße des Werkstoffes. R. E. Lg.

Nelting, H.-Hamburg, Inst. angew. Physik, **Aktivierungsprozesse an thoriertem Molybdän.** (Diss. Hamburg 1939.)

Bei den in Glühkathoden benutzten W-Drähten benutzt man den kornverkleinernden Zusatz von Thoroxyd, um Rekristallisation zu verhindern. Durch Erhitzen auf etwa 3000° K wird das Thoroxyd reduziert. Die sich bildenden Oxyde des W verdampfen. Das entstandene Th diffundiert bei 2000° K an die W-Oberfläche. Die so adsorbierten Th-Ionen bilden eine Dipolschicht, deren positive Ladung nach außen weist, wodurch die Austrittsarbeit der Elektronen erheblich erleichtert ist (J. Langmuir 1923).

A. Gehrts (1297) u. a. haben das gleiche Prinzip auf Mo zu übertragen versucht, dessen Schmelzpunkt erheblich tiefer liegt als der des W. Man vermutete, daß die Reduktion des ThO_2 hier vielleicht bei niedrigerer Temperatur erfolge. Nelting zeigt aber, daß sowohl WTh wie auch MoTh zur Reduktion des ThO_2 auf eine Temperatur erhitzt werden müssen, die oberhalb der Betriebstemperatur liegt. Da der Th-Film bei Mo bei 1700° K, bei W dagegen erst bei 2100° K verdampft, ist die thorierte Mo-Kathode für hohe spezifische Emissionen nicht verwendbar, wohl aber für kleine. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Obenauer, K.-Düsseldorf, **Mineralogische und petrographische Probleme bei der Herstellung von Zement und Beton.** (Decheniana **100 A**, 105, 1941.)

Dieser Überblick über die Fabrikation sowie über die Untersuchungsverfahren von den Rohstoffen an bis zu Betonproben aus römischer Zeit bringt S. 110 einen leicht auszuführenden Versuch, der Aufschluß gibt über die teilweise kolloiden Vorgänge beim Beginn der Hydratation: Betrachtung eines Tropfens der Flüssigkeit, die aus einem Filter abgelaufen ist, in dem man Zement mit Wasser angerührt hatte, im Ultramikroskop. R. E. Lg.

Smith, P. L., und N. W. Taylor-Pennsylvania State College, **Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 139, 1940.)

1 mm Gläser bei 300 bis 500° C. Annahme von Poren von etwa atomarer Weite. Da bei basischeren Gläsern der Durchtritt geringer ist, wird eine Verengerung der Poren in ihnen angenommen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Jaenicke, H., **Zur Korngröße der Daguerreotypien.** (Photogr. Ind. **37**, 530, 1940.)

Der Durchmesser der Körner liegt zwischen 1 und 3 μ. R. E. Lg.

e) Färberei.

Elöd, E., und G. Schmitt-Karlsruhe, **Über die Quellung von gefärbten Wollen.** (Melliands Textilber. **21**, 405, 1940.)

Von Alizarinreinblau B (Mol.-Gew. 519) und Kristallponzeau 6 R extra (628) nimmt die Wollfaser über 25 Proz. ihres Gewichts an Farbstoff auf. Bei anderen sauren Farbstoffen, z. B. Oxaminblau B (992) sinkt die Aufnahme etwas mit steigendem Molekulargewicht. Bei dem noch höher molekularen Palatinechtbordéaux B N ist sie 9 Proz.

Diese sauren Farbstoffe blockieren die basischen Aminogruppen der Wollproteine. Durch diese Ausschaltung der hydrophilen Gruppen wird die Quellfähigkeit vermindert. Dabei ist diese Wirkung beim Palatinechtfarbstoff von der gleichen Größenordnung wie der Angriffsort also wohl der gleiche.

Eine gleiche Quellungsverminderung durch Anlagerung saurer Farbstoffe wurde beim Kollagen (ungegerbter Hautsubstanz) gefunden. R. E. Lg.

Ruggli, P., und M. Stäuble-Basel, Inst. f. organ. Chem., **Über Indigosole und ihr adsorptives Verhalten.** (Helv. chim. Acta **23**, 689, 1940.)

Eine Anzahl derselben besitzt Substantivität, d. h. Adsorbierbarkeit an Baumwolle. Das Diffusionsvermögen wurde geprüft in Reagenzgläsern, die mit 2proz. neutraler Gelatinegallerte gefüllt waren. Überschichtung mit 0,15proz. Indigosol-Lösungen. Nach 72 Stunden waren die Diffusionsstrecken bei Rosa JR extra = 28, bei O = 26, bei 04 B = 12, bei Grün JB = 5 mm. Damit steigt die Teilchengröße. Beim ersten entspricht sie dem eines sauren Monoazofarbstoffes von der Art des Orange II, beim letzten dem des Kongorots.

Bei der chromatographischen Analyse auf aktiviertem Aluminiumoxyd oder auf $CaCO_3$ wurde Grün JB am stärksten durch Adsorption oben festgehalten, Rosa JR extra und O drangen am weitesten nach unten. Nur 04 B zeigte eine geringere Wanderung, als sie nach der Diffusion zu erwarten war. Auch hier ergibt sich, daß „die Chromatographie trotz mancher Parallelen mit den genannten Erscheinungen einen individuellen Charakter zeigt und auf gewisse konstitutionelle Unterschiede sehr fein, auf andere fast gar nicht reagiert".

Bei der Adsorption an Baumwolle (Aufziehvermögen) wurde diejenige der meist farblosen Indigosole bestimmt, also ohne Oxydation zum Farbstoff. Diese Adsorption ist ziemlich gering. [Die Tabellen zeigen sehr unstete Reihen bei wachsender Temperatur.] Obgleich in der Praxis der Färberei mit Indigosolen kein nachträgliches Waschen in Betracht kommt, wurde auch die „Abziehbarkeit" bestimmt. Sie ist groß. Das bedeutet starke Reversibilität der Adsorption der (nicht inzwischen oxydierten) Indigosole. Da Substantivität hier als Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit bezeichnet wird, muß die Substantivität der nicht zwischendurch oxydierenden Indigosole als sehr gering bezeichnet werden. [Es muß immer wieder betont werden, daß die Verarbeitungsart in der Praxis eine andere ist.] R. E. Lg.

Hauser, E. A., und M. B. Leggett-Cambridge, Massachusetts Inst., **Farbreaktionen zwischen Tonen und Aminen.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 1811, 1940.)

Viele Amine unter den Antioxydationsmitteln der Kautschukindustrie geben Farbreaktionen mit Tonen, wenn man sie mit diesen trocken oder nach Zugabe einiger Tropfen Wasser verreibt. Aus der großen Tabelle der Anfärbbarkeit eines Wyoming-Bentonits seien erwähnt: 4-Amino-Diphenylamin im basischen Gebiet gelb, im sauren blau, p-Amino-Azetophenon grün bzw. gelb, verschiedene Anilinderivate im basischen Gebiet meist grün oder gelb. Die Anfärbbarkeit fällt in der Reihe Zeogel, Bentonit, Fullererde, Kaolin. Keine Anfärbung zeigen gepulverte Kieselsäure oder Glimmer, Aluminiumoxyd und gebrannter Bentonit. Die Tatsache, daß der gefärbte Wyoming-Bentonit noch quillt und Basenaustausch zeigt, macht es sehr unwahrscheinlich, daß einfacher Basenaustausch die Anfärbung bedingt. Auch nach Entfernung von zufällig adsorbierten oxydierenden Stoffen tritt die Färbung ein. Beim vollkommenen Trocknen kann der Farbeneindruck verschwinden. Beim Anfeuchten tritt

er aber wieder auf. — Es wird eine Reaktion der zuerst adsorbierten Amine mit ungesättigten Metallgruppen an der Oberfläche der Tonteilchen angenommen.
R. E. Lg.

f) Gerberei.

Fritsch, A., und N. Jámbor-Cluj, **Die Anionenaufnahme im Pickel.** (Collegium **1940**, 149.)

Stützen für die Annahme von W. R. Atkin (1933), wonach die bevorzugte Aufnahme der HCl eine Folge des Donnan-Gleichgewichtes ist.

Die aus der Lösung verschwundenen H-Ionen haben zur Bildung positiv geladener Proteinionen beigetragen. Letztere halten eine äquivalente Menge Anionen im Innern der Blöße fest. Dabei kommt nur deren negative Ladung in Betracht, gleichgültig, ob sie in Form eines Salzes oder der Säure in den Pickel gebracht wurden. Enthielt er mehr Cl′ als SO_4'', so wird mehr Cl′ aufgenommen. Beim Überwiegen von SO_4'' ist es umgekehrt. R. E. Lg.

Deforges, A., **Probleme der Färbung und Fettung von Chromleder.** (Collegium **1940**, 260.)

Saure Farbstoffe geben eine zwar gleichmäßige, aber zu wenig satte Färbung. Basische Farbstoffe fassen erst nach Vorbehandlung des Chromleders mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen an.

Während lohgares Leder das Fett unmittelbar annimmt, muß das Chromleder gefeuchtet und ihm das Fett in emulgierter Form angeboten werden. Als Emulgatoren dienen sulfonierte Öle, Seife, Eigelb, neuerdings auch phosphorylierte Öle. Fettalkoholsulfonate haben den Vorteil der Unempfindlichkeit gegen Ca, Mg und Säure. Sehr fettreiche Präparate werden durch Emulgierung mit Lezithin aus Sojabohnen erhalten. — Die richtige Tiefenverteilung des Fetts im Leder ist immer noch ein Problem. R.E.Lg.

Kubelka, V., und E. Mazal-Brünn, **Studien über die Pufferung und den Pufferindex, I.** (Collegium **1940**, 273.)

In der Wasserwerkstatt der Gerber hat die Pufferung Bedeutung, weil man bei der Behandlung mit Säuren oder Basen den kolloidchemischen Zustand des rohen Kollagengels der Haut, besonders die Quellung, möglichst unbeeinflußt lassen will. Ferner in den enzymatischen Beizen, und bei der Gerbung selbst, insbesondere der mit pflanzlichen Gerbstoffen, deren kolloide Eigenschaften gegenüber einer Änderung der Azidität sehr empfindlich sind. Denn letztere beeinflußt die Teilchengröße dieser Gerbstoffe in dem Maße, daß es mit Aziditäts- (und damit Adstringens)-Steigerung zu einer Ausflockung der Gerbstoffe kommen kann. Es ist dabei gleichgültig, ob die Pufferung der Brühe herbeigeführt wird durch die gebildeten Kalksalze der schwachen (während der Angerbung entstehenden) organischen Säuren oder durch die anwesenden Kolloide (Eiweiß- und Gerbstoffe).
R. E. Lg.

Küntzel, A., und Th. Dröscher-Darmstadt, **Über die Gerbwirkung von Chromglykokollkomplexen und über die Durchgerbung der Hautfaser in basischen Chrombrühen.** (Collegium **1940**, 361.)

Als Küntzel (Kolloid-Z. **91**, 181, 1940) die Knapp'sche Theorie von der Umhüllung der Faser mit Chromhydroxyd verwarf und dafür eine Einlagerung von Chromsalzen in das Gitter der Hautsubstanz einsetzte, ist ihm entgegengehalten worden, daß dann die von Chromglykokollverbindungen herbeigeführte Gerbung der Haut unerklärlich sei. Demgegenüber wird hier festgestellt, daß die bisherigen Gerbeerfolge nur dadurch erzielt wurden, daß der Glykokollgehalt zu gering war. Fügt man soviel davon zu, daß kein freies Chromsalz mehr vorhanden ist, so bleibt die Gerbung aus.

Gegenüber Küntzel ist auch gesagt worden, in den basischen Brühen sei der Chromkomplex zu groß, um im Hautfasergitter Platz zu finden. Diesem Einwand wird entgegnet, daß auch die basische Brühe noch einen Anteil an niedrig molekularen Chromverbindungen besitzt, welchen die Fähigkeit zur Einlagerung ins Gitter zugesprochen werden könne. Aus einer basischen Brühe werden zwar die hochaggregierten Anteile an der Oberfläche einer Gelatinegallerte festgehalten. Die nichtaggregierten Salze wandern aber in die Tiefe. R. E. Lg.

Sleichter, O. M., **Die Anwendung der Mikro-Veraschung bei der Lederuntersuchung.** (Collegium **1940**, 438.)

Endlich Verwendung dieses Verfahrens, um die Verteilung der Mineral-Gerbstoffe im Leder örtlich nachzuweisen. Gerbung der Häute oder Leder mit 10proz. Formalin, Aufkleben der 25 μ dicken Schnitte mit Glyzerin-Gelatine auf feuerfestes Glas, langsames Erhitzen auf 650° C. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Eckert, P., H. Riedel und E. Eder, **Über die Alkalilöslichkeit von Viskosefasern in Abhängigkeit von der Streckung.** (Zellwolle **1939**, 275.)

Bei Fasern mit gleichem Solltiter wird die Angabe von W. Schramek bestätigt, wonach die Löslichkeit in 10proz. NaOH mit steigendem Streckgrad abnimmt. [Verbergung der empfindlichen Gruppen.] Bei gleicher Streckung vermindert zumindest sich mit zunehmender Reife die Festigkeit der Faser bei der NaOH-Behandlung. R. E. Lg.

Jayme, G., und F. Schorning-Darmstadt, **Gewinnung von pentosanarmen Zellstoffen und Furfurol aus Rotbuchenholz.** (Holz-Roh-Werkstoff **3**, 273, 1940.)

Die im Vergleich zum Fichtenholz viel kürzere Faser des Buchenholzes würde ein zu wenig festes Papier liefern. Für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung ist die Buche dagegen geeignet. Der Aufschluß mit Sulfit gelingt ausgezeichnet. Jedoch ist der in den Ablaugen vorhandene Zucker in unvergärbarer Form, so daß eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens noch nicht sichergestellt ist. Dagegen gelingt es, das Buchenholz durch H_2SO_4-Hydrolyse von Pentosanen zu befreien und mit dem Sulfatverfahren brauchbaren Zellstoff herzustellen. R. E. Lg.

Biczysko, H.-Sorau, K.-W.-Inst. f. Bastforsch., **Über den Zusatz von Weichmachern zum Spinnbad beim Flachs-Naßspinnen.** (Melliands Textilber. **21**, 508, 1940.)

Zusatz von Avirol SW oder Gardinol CA vermehrt die vom Spinnbad erwartete Aufweichung der in den Faserbündeln enthaltenen Klebstoffe und erleichtert dadurch den Verzug des Vorgarns im Streckfeld. Jedoch weisen die mit dem Zusatz gesponnenen Fasern auch nach dem Spulen einen Abfall der Festigkeit auf.
R. E. Lg.

Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn-Karlsruhe, **Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der Wolle.** (Melliands Textilber. **21**, 617, 1940.)

Nach der Entfernung des S aus der Wolle durch Behandlung mit metallischem Hg und Wasser zeigt sie das Röntgenogramm des unveränderten α-Keratins. Nach Behandlung mit $AgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, $NaHSO_3$, HCl oder H_2O_2 erscheint dagegen ein denaturiertes (d-) Keratin, das vielleicht wesensgleich mit dem β-Keratin ist.

Die Überkontraktion des mit Hg entschwefelten Keratins bei der Behandlung mit siedender $NaHSO_3$-Lösung spricht gegen die Theorie von Speakman, wonach die Überkontraktion bedingt sein sollte durch Sprengung von Zystinbrücken.

In dem, auf verschiedene Weise auch mit nichtentschwefelter Wolle erzielbaren überkontrahierten Zustand ist eine äußerst starke Knäuelung der Peptidroste anzunehmen. Umgekehrt kommt es bei der Dehnung zu einer Entfaltung der gekräuselten Roste des α-Keratins. Dadurch wird die eigentliche Kristallisation, d. h. die β-Keratin-Bildung ermöglicht.

Alkalien lassen die Roste weitgehend intakt. Dagegen werden Seitenketten angegriffen. Säuren zerteilen die Roste unter Bildung von d-Keratin.

R. E. Lg.

Pfleiderer, K., W. Wertel und J.-H. Neuhaus-Wilhelmshaven, **Die Hydrophobisierung von Zellwollgeweben.** (Melliands Textilber. **21**, 641, 1940.)

In der natürlichen Baumwollfaser sind die Hydroxylgruppen von mehreren Zellulosemolekülen so geordnet, daß sich ihre freien Valenzen durch van der Waals'sche Kräfte gegenseitig absättigen. Diese gute Orientierung der hochpolymeren Fadenmoleküle geht bei der Verarbeitung zu Zellwolle größtenteils verloren, so daß jetzt die freien Valenzen zur Anlagerung von Wasserdipolen zur Verfügung stehen. Eine Reihe von Versuchen, welche die dringend notwendige Verminderung der Wasseraufnahmefähigkeit zum Ziel hat, wird beschrieben. Es geht wenigstens das eine Erfreuliche daraus hervor, daß die so behandelten Fasern in der Wäsche eine wesentlich geringere mechanische Faserschädigung aufweisen.

R. E. Lg.

Barrows, F. L.-Yonkers, N. Y., **Lamellare Struktur der Zellulosemembran der Baumwollfaser.** (Contr. Boyce Thompson Inst. **11**, 161, 1940.)

Optischer Nachweis von 1 μ dicken Lamellen, die durch eine kolloide Kittsubstanz zusammengehalten werden. [Diese Doppelstruktur in Baumwolle und Stärke auch bei R. Haller, Helv. chim. Acta **23**, 596, 1940. Ref.] R. E. Lg.

Launer, H. F.-Washington, **Bindung von Aluminium-Ion und Wasserstoff-Ion in Papieren.** (J. Res. Nat. Bureau Standards **23**, 663, 1939.)

Der Grad der Säurezunahme durch Hydrolyse des Aluminiumsulfates bei heißer Extraktion des Papieres ist abhängig von der Art der Faser. — Der Harzgehalt des Papiers vermindert nicht nur diesen Säureanstieg bei heißer Extraktion, sondern auch den bei kalter Extraktion bestimmten Säuregehalt des Papiers. R. E. Lg.

Steurer, E.-Dahlem, K.-W.-Inst. f. Chemie, **Über den Einfluß des Lichtes auf Zelluloselösungen.** (Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 127, 1940.)

Das von Methylzellulose absorbierte Licht setzt deren Viskosität in Dioxan erheblich herab. Die nach der Abnahme des Polymerisationsgrades zu erwartende Zunahme der Endgruppen ist jedoch erheblich geringer. Diese Nichtübereinstimmung (auch gegenüber der osmotischen Bestimmung) wird dadurch zu deuten versucht, daß das Licht hauptvalenzmäßige Vernetzungsbrücken zwischen den Zellulosemolekülen sprengt. Auf den Endgruppengehalt müßte das ohne Einfluß sein. [Voraussetzen muß man dabei, daß die Moleküle in beiden Fällen gestreckt bleiben.]

R. E. Lg.

Finch, J. M.-New York, Bell Telephone Co., **Isolationspapiere in der Telephon-Industrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1021, 1940.)

Die Mikroaufnahme des Querschnittes eines Papieres zeigt erhebliche örtliche Unterschiede in der Dicke, während die Telephonindustrie Gleichmäßigkeit verlangt. Wahrscheinlich sind die dünneren Stellen durch Schrumpfung auf der Papiermaschine entstanden. Diese nimmt mit zunehmender Mahlung zu.

Es ist ein Irrtum, anzunehmen, daß Durchtränkung mit Bitumenwachs die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft durch die Zellulosefaser vermindert. Wachse wirken besser. Aber eine Mikrophotographie zeigt, daß auch solche Durchtränkung Poren hinterlassen kann.

Ein Papier, das aus teilweise azetylierten Fasern hergestellt ist, scheint Vorteile zu haben. Andere Zelluloseabkömmlinge in Folienform suchen das Papier hier überhaupt zu verdrängen. R. E. Lg.

Richter, G. A., und K. E. Glidden-Berlin, N. H., USA., **Quellung von Zelluloseblättern.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1122, 1940.)

Die Durchtränkung mit NaOH-Lösungen und Quellung ist am stärksten bei 5° C. NaOH wirkt stärker als äquivalente Mengen von KOH oder LiOH. Netzmittel, die in stärkeren Alkalien haltbar sind, können die Quellung etwas vermehren. Zusatz von Äthylalkohol setzt sie herab. R. E. Lg.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Über die Bedeutung von Viskositätsmessungen für die Zellulosechemie.** (Papierfabrikant **38**, 285, 1940.)

Aufklärungen für den Papiermacher und den Kunstfaserfachmann über den Unterschied der „Micellen" (z. B. Seifen), in denen einzelne Kolloidteilchen durch schwache Kräfte zusammengehalten werden, und den Molekülkolloiden (Makromolekülen), deren Hauptvalenzbindung Stabilität schafft, wenn man zunächst absieht von den „fehlerhaften Zellulosen", die durch (vermeidbare) Oxydationen usw. geschaffen werden.

Ferner Verständlichmachung des Unterschiedes zwischen den Sphärokolloiden, unter denen z. B. das Glykogen bei gleicher Konzentration die gleiche Viskositätszahl hat, gleichgültig, ob es den ursprünglichen Polymerisationsgrad 5000 hat, oder ob es auf 500 abgebaut ist, und anderseits den Linearkolloiden (Zellulose in Schweizer's Reagens, Zellulosederivate in organischen Lösemitteln). Die bei letzteren zu findenden Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Polymerisationsgrad sind allerdings nur für reine Zellulosen (z. B. aus Baumwolle durch Umfällung) gültig. Bei Zellstoffen und (vielleicht verzweigten) synthetischen Hochpolymeren sind die Verhältnisse viel verwickelter. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Streck, E.-Heidelberg, Lenard-Inst., **Über die Zerstörung des Strontiumsulfids.** (Z. physik. Chem. Abt. B **47**, 220, 1940.)

Der so stark leuchtende, schwermetallhaltige SrS-Phosphor hat den Nachteil, bei Zutritt von Wasser leicht zerstört zu werden. Besonders unter dem Einfluß von Licht wird S frei, der in H_2S übergeht und Sr in gelbbraunes Polysulfid verwandelt. Zur Herbeiführung eines Schutzes gegen Wasser bewähren sich keine Lacke, die durch hydrolytische Spaltung freie Säure bilden, wie Zaponlack, Azetyl-, Äthyl- oder Benzylzellulose. Paraffin neigt besonders bei einem wiederholten Wechsel von Feuchtsein und Trockensein zur Kristallisation, die Porösität schafft. Bewährt hat sich ein Polystyrollack [wohl mit Weichmacher, da er sonst zum Springen neigt] und noch besser ein ungenanntes Naturharz. R. E. Lg.

Schwarz, P., **Über auswaschbare und nichttropfende Textilöle.** (Melliands Textilber. **21**, 418, 1940.)

Die Auswaschbarkeit der in der Textilindustrie verwandten Schmieröle ist erwünscht. In den Werbeschriften wird sie von vielen Präparaten behauptet. Wendet man scharfe Mittel an, so gelingt es, den Beweis hierfür zu erbringen. Aber auf diese kann sich der Spinner, Weber und Ausrüster wegen der Gefahr einer Schädigung der Faser nicht einlassen. Er verlangt, daß sich die Flocken dieser Öle im normalen Waschprozeß restlos entfernen lassen. „Dieser Anforderung ist bis jetzt noch kein jemals im Handel befindliches Öl gerecht geworden." R. E. Lg.

Liesegang, E. M. C.-Frankfurt a. M., Kolloid-Inst., **Eine Methode zur Bestimmung des Rußtragevermögens von Waschmitteln.** (Fette, Seifen **47**, 458, 1940.)

Manche Waschmittel, die Ruß von der Hand entfernen, lassen ihn bei der darauffolgenden Verdünnung beim Abspülen wieder fallen, so daß die Haut wieder beschmutzt wird. Das gleiche gilt für Textilstoffe.

Bei einer sehr großen Reihe von Prüfungen neuerer Seifenersatzmittel ließ sich die Haut durch Barytpapier (für photographische Zwecke) ersetzen: 200 mg Ruß (der im Gegensatz zu Spring 1909 nicht entfettet ist) werden mit 1 ccm der Waschmittellösung versetzt. Ein Tropfen kommt davon auf Barytpapier und wird sofort abgespült. Meist bleibt ein dunkler Fleck. Dann Wiederholungen des Gleichen mit steigender Waschmittelmenge. Die zurückbleibenden Flecke werden immer geringer. „Rußzahl" bedeutet die Anzahl ccm, welche veranlassen, daß der Fleck ganz ausbleibt. Bei den geprüften Waschmitteln schwankt die Zahl zwischen 2 und 70. R. E. Lg.

Gilmore, B. H., C. J. Munter und E. R. Burrett-Pittsburgh, Mellon Inst., **Natriummetaphosphat in der Wäscherei.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1233, 1940.)

Die hier festgestellte schonende Wirkung eines Zusatzes von Natriummetaphosphat zur Seifenlösung auf die Textilien geht weit über das heraus, was durch Verhinderung von Kalkseifenbildung erklärt werden kann. Gedeutet wird dieser Anteil durch die, auch von anderen festgestellte dispergierende Wirkung dieses Phosphates. Diese ist gegenüber Tonen und Proteinen beobachtet werden. Zum Beispiel Hatch hat (1939) eine Oberflächenaktivität feststellen können. Bei der von Gilmore (1933) gefundenen Reinigung von fettigen Stoffen scheint es sich um eine emulgierende Wirkung zu handeln. R. E. Lg.

Tatimori, M.-Hitachi, Hitachi Works, **Polymerisation von Tangöl. II.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 315, 1940.)

Im allgemeinen wird in organischen Lösemitteln, welche mit J eine violette Färbung geben, die Gelatinierung des Öls durch das J erheblich katalysiert, nicht aber durch gelbe Lösungen. Letztere sind aber auch bei Lösung in Benzol oder organischen Säuren aktiv. Im allgemeinen ist katalytische Aktivität des J vorhanden, wenn es eine hohe DEK zeigt. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Riedel, H.-Berlin, Pharmakol. Inst., **Zur Adsorptionsfähigkeit der Kaffeekohle.** (Klin. Wschr. **19**, 1064, 1940.)

Das Adsorptionsvermögen ist derart gering, daß das der Kaffeekohle zugeschriebene Heilvermögen nicht darauf zurückgeführt werden kann. R. E. Lg.

v. Novák, J., und L. Czakó-Budapest, **Beiträge zum Zerfall der Pillen und zur Resorption ihrer Wirkungsstoffe.** (Ber. ungar. pharmaz. Ges. **16**, 559, 1940.)

Die Pupillenerweiterung wurde bestimmt, die bei Ratten nach Gaben von Atropin enthaltenden Pillen auftraten. Gummiarabikum und Paraffinabkömmlinge erwiesen sich zum Bindemittel der Pillen als wenig brauchbar. Besonders bei geringen Arzneimittelmengen adsorbieren Pflanzenpulver diese zu stark. Hefepulver und sein Auszug bewährte sich am besten. R. E. Lg.

Reif, G.-Berlin, Reichsgesundheitsamt, **Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Bier.** (Z. Unters. Lebensmitt. **79**, 191, 1940.)

Der Angriff ist geringer als bei den stärker sauren Fruchtsäften, stärker als bei Milch. Durch Abscheidung des hauptsächlich aus Gerbstoff-Eiweißverbindungen bestehenden Biersteins schafft sich Bier einen gewissen Selbstschutz. Mit Oxalsäure eloxiertes Al ist widerstandsfähiger, das mit H_2SO_4 eloxierte weniger widerstandsfähig als unbehandeltes Al. R. E. Lg.

Hopf, G.-Hamburg, Hautklinik, **Über Gewerbeschutzsalben.** (Arch. Dermatol. Syph. **181**, 204, 1940.)

Hopf verlangt ein gewisses Eindringungsvermögen in die Haut, damit die Salbe sich nicht zu bald abreibt oder löst. Emulsionen sind besser als reine fettige Stoffe, weil letztere durch zu starke Abdichtung die Haut schädigen können. W—O-Emulsionen dringen zwar etwas tiefer ein als O—W-Emulsionen. Aber letztere widerstehen besser der Abreibung oder Weglösung. Eine gute O—W-Emulsion enthält 66 Proz. Wasser, 18 Proz. Wachs oder wachsähnlichen Emulgator, 11 Proz. Glyzerin und 5 Proz. Fettsäureglyzeride oder Lanolin. R. E. Lg.

n) Wasser.

Betz, L. D., C. A. Noll und J. J. Maguire-Philadelphia, **Entfernung von Kieselsäure aus Wasser auf kaltem Wege.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1320, 1940.)

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd entfernt die Kieselsäure, ohne daß größere Sodamengen ins Wasser gebracht werden. Das Optimum würde zwischen p_H 8,3 und 9,1 liegen, um aber die Bildung löslicher Al-Ionen zu vermeiden, sollte man p_H 7,6—8,0 vorziehen. In kälterem Wasser ist die Ausbeute größer. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Witzmann, H.-Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. Chem., **Staub- und Nebelabscheidung an Trockenfiltern.** (Z. VDI., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, 107.)

Bisher wurde Staubfiltration nur für gröbere Schwebstoffteilchen untersucht. Hier wird grundlegend über Filtration von Kondensationsaerosolen des Farbstoffes Sudanrot G. berichtet. Bei der Staubabscheidung in Filtern spielt neben der Sedimentation die Prallwirkung der Teilchen auf die Filterwand eine Rolle. Das Haftvermögen der Filteroberfläche sowie Porengestalt und Porengröße sind von Wichtigkeit. Reine Siebwirkung kommt wohl praktisch nicht vor. In diesem Falle wäre der Strömungswiderstand des Filters zu groß. Infolgedessen erfolgt die Abscheidung nicht am Poreneingang, sondern im Filterinnern, also an Porenkrümmungen. Bei kleinen Teilchen und geringer Porenweite bewirkt die Wärmebewegung einen für das Haften wesentlichen Zusammenstoß des Teilchens mit der Kapillarwand. Auch elektrische Kräfte dürften, wenn auch nur wenig erforscht, von Einfluß sein. Das Kondensationsaerosol von Sudanrot G gestattet genaue Bestimmung der Teilchengröße und der Teilchenverteilung. Es handelt sich um kugelförmige Einzelteilchen glatter Oberfläche. Die Bestimmung im Filtrationsexperiment erfolgt kolorimetrisch. Jenaer Glasfilter G 4 lassen kein Sudanrot durchtreten. An Mehrschichtenfiltern aus Zellulose und Kunstseide ergibt sich, daß der Abfall der abgeschiedenen Sudanrotteilchen innerhalb des Filterquerschnitts einem einfachen Adsorptionsgesetz folgt. Die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen Filtermaterials sind wesentlich für die Abscheidung. Nebeltröpfchen müssen die Faser gut benetzen. Für feste Schwebstoffteilchen ist ein Filtermaterial mit rauher Oberfläche besonders geeignet. Filtrationsversuche an Jenaer Glasfiltern mit glatter und durch Flußsäure angerauhter Oberfläche zeigten eindeutig eine höhere Filterwirkung an der rauhen Oberfläche. Als kennzeichnende Größe wird die Filterkennzahl K_z eingeführt. Sie bezeichnet jene Filterzahl, die notwendig ist, die Konzentration der in einer vorgeschalteten Filterschicht vorhandenen Nebelmenge um eine Zehnerpotenz herabzusetzen. Die Filterkennzahl K_z, auf die Einheit der Filterdicke bezogen, ergibt die Größe der Filterdurchlässigkeit $D = \text{konst.} \cdot r^2$. Man erhält einen zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen dem Abfangevermögen und der mittleren Porenweite der verwandten Filter derart, daß die Filterdurchlässigkeit dem Quadrat des mittleren Porenhalbmessers proportional ist. Hierdurch ist andererseits eine Möglichkeit gegeben, die mittleren Porenhalbmesser von Filtern bestimmen zu können, allerdings nur insoweit, als nicht eine rasche Verstopfung des Filters mit niedergeschlagenen Teilchen ihrerseits dadurch eine Filterwirkung bedingt. Aus Messungen der Wärmebewegung am Prüfnebel und dem das Filter passierenden Teil ergibt sich eine Verschiebung in der Zusammensetzung zugunsten der kleineren Teilchen. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse berechtigen zur Feststellung, daß die Strömungsbewegung für die Aerosolfiltration von beherrschender Bedeutung ist. Der Hauptanteil der Schwebstoffabscheidung in trockenen Filtern ist der Ausschleuderung des Teilchens und dem Pralleffekt an der Porenwandung zuzuschreiben. (Vgl. auch Z. Elektrochem. **46**, 313, 1940.) Knöll.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Küster, E.-Gießen, Bot. Inst., **Über Vererzungs-, insbesondere über Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikrosk. **55**, 166, 1938.)

Mehrwöchentliches Wachsen von Helodea in Wasser, welches Sanocrysin oder ein anderes Goldsalz enthält. Ähnlich wie bei den Versuchen mit Fe und Mn (Molisch, Gicklhorn) bilden sich Vererzungsplatten sehr vielfältiger Form, von denen viele abgebildet sind. Besonders eingehend werden die konzentrischen Ringsysteme (zuweilen auch Spiralen) behandelt, die sich oft unbekümmert um die Struktur der Unterlage über viele Zellen erstrecken. Diese sowie die Zonenbildung in den auf den Helodeablättern sitzenden Diatomeen deutet Küster durch rhythmische Fällung und nicht, wie es Gicklhorn beim Mn versuchte, durch biologische Einflüsse der Unterlage. R. E. Lg.

Wolf, J., **Die innere Struktur der Zellen des Stratum desquamans der menschlichen Epidermis.** (Z. mikrosk.-anat. Forschg **46**, 170, 1939.)

Abziehen einer einzigen Lage von Hornzellen durch Auflegen eines Zelluloidblattes, das auf der einen Seite eine Klebschicht aus Kautschuk und Harz hat. Unmittelbare mikroskopische Untersuchung oder Färbung nach Entfernung des Klebstoffes mit Xyloläther. R. E. Lg.

Clara, M.-Leipzig, Anatom. Inst., **Untersuchungen über den färberischen Nachweis des Schleimes in den Drüsenzellen beim Menschen.** (Z. mikrosk.-anat. Forschg **47**, 183, 1940.)

Es sind zu unterscheiden jene Schleime, die negativ geladen sind (z. B. Knorpelsgrundsubstanz) und positiv geladene (Oberflächenepithel des Magens, Pylorus- und Brunner'sche Drüsen). In ersteren sind die hochmolekularen Schwefelsäureester in freier, in letzteren in geladener Salzform. Das positiv geladene Delafield'sche Hämatoxylin und Muzikarmin färbt erstere, Best'sches Karbin und Mallory's Anilinblau färben wegen ihrer negativen Ladung die letzteren. R. E. Lg.

Ries, E.-Leipzig, **Über den submikroskopischen Bau der Pankreaszelle.** (Z. mikrosk.-anat. Forschg **47**, 756, 1940.)

Das in vivo oder nach Fixierung mit Formol-Ringer homogen erscheinende Plasma zeigt im Polarisationsmikroskop fibrilläre Struktur, wenn man es durch eine Pufferlösung unterhalb seines isoelektrischen Punktes bringt. R. E. Lg.

Roeckl, K. W., **Ergebnisse der Nukleal-Reaktion an Zieralgen.** (Mikrokosmos **1939**, 65.)

Das Ausbleiben der Feulgen'schen Reaktion am Kern der Desmidiazeen zeigt an, daß er Hefenukleinsäure und nicht Thymonukleinsäure enthält. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Kuntze, W., R. Nitsche und H. v. Mertens-Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfamt, **Untersuchung von Kunststoffen auf Schlagbiegefestigkeit. 2. Bericht.** (Kunststoffe **30**, 193, 1940.)

Die in einer vorangehenden Arbeit (Kunststoffe **29**, 33, 1939) veröffentlichten Untersuchungen an härtbaren Kunstharz-Preßstoffen zwecks Aufstellung von Richtlinien für die Prüfung von Kunststoffen auf Schlagbiegefestigkeit werden hier auch auf Kunsthorn und auf nicht härtbare Kunststoffe ausgedehnt. Zunächst wird der Einfluß von Schlaggewicht und Schlaggeschwindigkeit einer über die Ergebnisse der ersten Arbeit hinausgehenden Beurteilung unterzogen.

Zusammenfassend ergeben sich für die Prüfung von härtbaren Kunstharz-Preßstoffen, Kunsthorn und nicht härtbaren Kunststoffen folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Schlaggeschwindigkeit kann sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Schlagarbeit hervorrufen. Die Zunahme beruht auf einer Zunahme des verformten Volumens mit dem Anwachsen der Schlagenergie. Die Abnahme beruht auf einer vorzeitigen Unterbrechung dieser Verformung durch Kohäsionsüberwindung bei geringem Kohäsionswiderstand des Stoffes. Die Schlaggeschwindigkeit übt, abgesehen von der Materialbeschaffenheit, den entscheidendsten Einfluß auf die Höhe der Schlagarbeit aus.

2. Das Schlaggewicht bewirkt bei Zunahme durch vermehrte Schlagenergie, wie bei der Schlaggeschwindigkeit, einen Anstieg der Schlagarbeit. Es beeinflußt aber auch die Durchschlagsgeschwindigkeit und damit unmittelbar die Schlagarbeit, indem bei geringem Gewicht der Hammer stärker abgebremst wird als bei großem Hammergewicht.

3. Die Schleuderarbeit als fälschender Bestandteil nimmt mit der Schlaggeschwindigkeit und dem Probengewicht zu. Bei wenig schlagfesten Stoffen kann die Schleuderarbeit relativ so groß werden, daß der Anteil der eigentlichen Schlagarbeit den geringeren Anteil ausmacht und nicht mehr feststellbar ist.

Trotz der Klärung der allgemeinen Vorgänge muß wegen der Vieldeutigkeit der Ergebnisse die Festlegung eines bestimmten Verfahrens vorerst unterbleiben. Ueberreiter.

Blom, A. V.-Zürich, **Korrosion der Kunststoffe.** (Kunststoffe **30**, 221, 1940.)

Die Anwendung des Begriffes Korrosion auf Kunststoffe scheint noch etwas ungewohnt, gewinnt aber durch die schnelle Verbreitung organischer Werkstoffe rasch an Bedeutung. Die Korrosion wird durch einen Lösungs- oder Quellungsprozeß eingeleitet. Da Kunststoffe in Abhängigkeit von ihrem makromolekularen Aufbau verschieden stark quellen, hängt also die Korrosionsbeständigkeit eng mit den Strukturverhältnissen zusammen. Im Gegensatz zu den Metallen ist die chemische Zusammensetzung von untergeordneter Bedeutung.

Weichmacher und Füllstoffe lockern das Makromolekulargefüge auf und üben daher auf Korrosionseigenschaften starken Einfluß aus.

Dieser physikalischen Angreifbarkeit geht ein chemischer Abbau parallel. Gewisse Endgruppen, Verzweigungen usw. sind die Ansatzpunkte des chemischen Abbaues. Unquellbare Kunststoffe sind auch gegen chemischen Abbau relativ beständig, da die reagierenden Moleküle nicht in die Tiefe dringen können.

Die Prüfmethodik wird kurz umrissen. Ueberreiter.

Kollek, L.-Ludwigshafen a. Rh., **Eigenschaften und Verwendung neuartiger Vinylkunststoffe.** (Kunststoffe **30**, 229, 1940.)

Es werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Anwendungsmöglichkeiten einiger Polymerisate von O- und N-Vinylierungsprodukten besprochen, deren Monomere nach einem einfachen und allgemein anwendbaren Verfahren aus Azetylen durch Anlagerung gewonnen werden können. Behandelt werden drei Polyvinyläther, der Methyl-, Äthyl- und der Isobutyläther, und ein Polyvinylamin, das Karbazol. Ueberreiter.

Esch, W., und R. Nitsche-Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt, **Laboratoriumsverfahren für den Abbau von Buna S und Buna SS.** (Kunststoffe **30**, 233, 1940.)

Es wird ein Laboratoriumsverfahren beschrieben, mit dessen Hilfe das Verhalten von Buna S und SS beim thermischen Abbau prüftechnisch so ermittelt werden kann, daß Unterschiede im Abbauverhalten verschiedener Chargen deutlich erkennbar werden. Die Apparatur besteht aus doppelwandigem Abbaurohr, Ultrathermostat und Schoper-Pumpe zur Erzielung der Luftzirkulation. Der Abbau wird viskosimetrisch verfolgt. Ueberreiter.

Schwittmann, A.-Bonn, Bonner Keramik A.G., **Einfluß des Fließvermögens auf die Entmischung bei Kunstharzpreßlingen mit Füllstoffen.** (Kunststoffe **30**, 261, 1940.)

Kunstharzpreßmassen mit Füllstoffen zeigen Entmischungsneigung, die von der Preßtemperatur abhängig ist. Die Entmischungsvorgänge spielen sich aber nur in der Oberfläche des Preßlings ab, sie haben infolgedessen Bedeutung für die Feuchtigkeitsaufnahme und für die elektrischen Eigenschaften.

Bei der Untersuchung von im Preßling vorhandenen Rippen auf ihren Füllstoffgehalt wird gleichmäßige Verteilung der Füllstoffe festgestellt. Die Meßapparatur wird beschrieben. Ueberreiter.

Delmonte, J., **Dauerhaftigkeit der physikalischen Eigenschaften von plastischen Kunststoffen.** (Mod. Plastics **17**, 65, 1940.)

Plastische Massen ändern bei verschiedenartiger Beanspruchung ihre physikalischen Eigenschaften; besonders auffällig ist das Phänomen der Nachwirkung und des „kalten Flusses". In einer früheren Arbeit entwickelte Verf. eine allgemeine Gleichung, in welche Viskosität und innerer Widerstand eingingen. In vorliegender Arbeit werden experimentelle Daten der Deformation von geschichtetem Phenolharz, Polyvinylchloridazetat, Methylmethakrylat, Polystyrol und Zelluloseazetat verglichen. Es wird gezeigt, daß nach genügender Dauer die plastische Verformung mit konstanter Geschwindigkeit unbegrenzt weiterläuft. Plastisches Fließen und elastischer Anteil werden getrennt behandelt. Gedehntes Material wird bei verschiedenen Temperaturen geschrumpft, außerdem werden Quellungsmessungen und Wasseraufnahme geprüft. Bei geschichtetem Phenolharz nimmt die Festigkeit nach längerer Lagerung bei hoher Temperatur ab. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G. M. Schwab-Athen. Zweiter Band: Katalyse in Lösungen. Bearbeitet von J. W. Baker, R. P. Bell, P. Chovin, Ch. Dufraisse, M. Kilpatrick, O. Reitz, E. Rothstein, H. Schmid. 452 Seiten mit 34 Abbildungen. (Wien 1940, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 45.—, geb. RM 48.—.

Der vorliegende, zeitlich als erster erscheinende Band des „Handbuches der Katalyse" behandelt die Katalyse in Lösungen und enthält folgende Beiträge:

Zwischenreaktionen (H. Schmid); Erscheinungen der Säure-Basen-Katalyse (W. Baker und E. Rothstein); Salzeffekte (P. Bell); Aktivierungswärme von Säure-Basen-Katalyse (M. Kilpatrick); Isotopenkatalyse in Lösung (O. Reitz); Einfluß des Lösungsmittels (P. Bell); Negative Katalyse in flüssiger (und fester) Phase unter besonderer Berücksichtigung der antioxygenen Wirkung (Ch. Dufraisse und P. Chovin).

Der als erfahrener Fachmann bekannte Herausgeber kündigt im Vorwort das baldige Erscheinen der beiden weiteren Bände (Bd. I: Allgemeines und Gaskatalyse, Bd. III: Biokatalyse) an.

Daß ein Bedürfnis für die zusammenfassende Darstellung der Katalyse vorliegt, wird niemand bezweifeln; daß Beschränkungen bei der Auswahl und dem Umfang der Darstellung notwendig sind, ist ebenso einleuchtend. So erklärt Schwab im Vorwort zum Gesamtwerk als Aufgabe des Handbuchs, Material und Anreiz zur weiteren Erforschung der Katalyse zu bieten.

Diesen Zweck erreicht der vorliegende Band sicherlich, wenn man sich über die etwas uneinheitlich anmutende Einteilung des Stoffes hinweggesetzt hat. Über das Erscheinen der Abschnitte der englischen und französischen Autoren in deren Muttersprache kann man natürlich geteilter Meinung sein. Ein besonders interessanter Abschnitt erscheint dem Referenten derjenige von H. Schmid über Zwischenreaktionen mit zukunftsreichen theoretischen und praktischen Ausblicken. Fr. Müller (Dresden).

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann und Prof. Dr. Karl Myrbäck. Lieferung 5. Seite 1277—1836, mit 123 Abbildungen. (Leipzig 1940, Georg Thieme.) Preis brosch. RM 56.—.

Man muß in Erinnerung behalten, wie weitreichend die Fermentwirkungen in den Lebewesen sind, wenn man bei Überblickung der 42 Abschnitte dieser Lieferung bereit sein sollte, ein Erstaunen auszudrücken, was alles ein Fermentforscher zu beachten hat und bei seiner Arbeit anwenden kann.

Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration sind einige der Hilfsmittel, welche E. Bauer zur Anreicherung und Trennung der Enzyme beschreibt. Wird Cholesterin als Adsorbens verwendet, so wird dieses Adsorbens von der organischen Flüssigkeit eluiert, und das Enzym bleibt in fester Form zurück. Die Kapillarisationsmethode erwähnt Ch. Grundmann nur aus historischen Gründen. Sie ist der Chromatographie weit unterlegen, der hier neue Anwendungsgebiete zugewiesen werden. Die Zerschäumungsanalyse, die von Wo. Ostwald auf anderen Gebieten schon mit großem Erfolg angewandt war, überträgt er hier unter Betonung ihrer schonenden Wirkung auf die Analyse und Reindarstellung der Fermente. Die Elektrophorese war verhältnismäßig erst spät zur Trennung von Fermenten angewandt worden (Ringer 1915). In welchem Umfang sie jetzt benutzt wird, zeigt H. Theorell. Dialyse und Adsorption gehören zu den Mitteln, die H. Kraut und A. Weischer bei der Aufspaltung der Enzyme in ihre Einzelbestandteile brauchen. Gegenüber der chemischen Deutung tritt die durch Adsorption stark in den Hintergrund bei den Betrachtungen von K. Myrbäck über die Affinität der Enzyme zum Substrat, zu Umsetzungs- und anderen Stoffen. Zu den „Strahlenwirkungen auf Enzyme" von H. Hellström hätte der Berichterstatter fast den Wunsch nach einer Vervollkommnung der Liste in der „Medizinischen Kolloidlehre" ausgesprochen, wenn ihm nicht zum Bewußtsein gekommen wäre, daß in dem vorliegenden Buch allgemein mehr über die Methoden als über die Ergebnisse gesprochen werden soll.

Nach einer kurzen Bemerkung über das schwere Wasser von K. F. Bonhoeffer beginnt der zweite, spezielle Teil des Werks: Von den Hydrolasen zunächst die Esterasen und Karbohydrasen. Stalagmometrie und andere kolloidchemische Verfahren sind darin benutzt. Wie schon früher bemerkt, finden dabei auch die theoretisch so wichtigen synthetisierenden Fähigkeiten von Fermenten (z. B. der esterspaltenden nach R. Ammon) gebührende Beachtung.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften. Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie. Von Bernhard Bavink, 6. neubearbeitete und erweiterte Auflage. IX, 796 Seiten mit 92 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel und mit einem Bild des Verfassers. (Leipzig 1940, Verlag S. Hirzel.) Preis brosch. RM 15.—, geb. RM 17.—.

Zwei frühere Auflagen dieser philosophischen, d. h. die Zusammenhänge ihrer Teile betonenden Naturwissenschaft sind Kolloid-Z. **54**, 105 (1930) und **64**, 122 (1933) sehr anerkennend besprochen worden. Wie Bavink beim Neuschreiben von einem Drittel des Buches Änderungen der Anschauungen in Einzelgebieten verfolgt hat, das geht z. B. Seite 341 aus seinem Eintreten für Staudinger gegen eine (angeblich) zu weit angewandte Mizellartheorie hervor. Auf diese „Riesenmoleküle" kommt er Seite 354 bei der Besprechung der Vira und ihrer Sichtbarmachung durch Elektronenmikroskopie zurück. Er betont, daß er auch hier kein Dogmatiker sein will, sondern die Entscheidung, ob hier Grenzgebilde zwischen lebloser und lebender Materie vorliegen, den experimentierenden Forschern überlasse. Da er diese Entscheidung in nicht allzuferner Zeit erhofft, sollte er trotz seiner 61 Jahre mehr Zutrauen haben, auch die siebente Auflage schreiben zu können. Auch jene späteren möchten wir von ihm haben, in denen er wohl von einem Einzug der Kernwandlung, also der Alchemie, in die Großindustrie berichten kann. Galvani's Beobachtung konnte einen Pragmatiker kaum fesseln. Er ahnte damals nicht, daß aus dem leichten Zucken des Froschmuskels die Grundlage für den Antrieb schwerster Maschinen und viel anderes Nützliches hervorgehen werde. Gegenüber dieser Entwicklung bedeutet die der Kernphysik aber Sauseschritt. — Das Buch beweist: Bavink macht ihn mit.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Einleitung in das Studium der Chemie. Von Remsen-Reihlen. Neu bearbeitet und neu herausgegeben von Prof. Dr. Hans Reihlen. 11. durchgesehene und verbesserte Auflage. XVI, 326 Seiten mit 59 Abbildungen und 4 Tafeln. (Dresden und Leipzig 1940, Verlag von Th. Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Bereits nach knapp einem Jahr war eine Neuauflage, diesmal die 11., von dem vortrefflichen Lehrbuch notwendig. Dies beweist am besten die Erfüllung des anläßlich der Besprechung der 10. Auflage in dieser Zeitschrift (Kolloid-Z. **89**, 89, 1939) zum Ausdruck gebrachten Wunsches nach einer weiten Verbreitung des Werkes. Wir besitzen in ihm ein wertvolles Hilfsmittel für den Unterricht, das in klarer und einfacher Sprache in die Probleme der anorganischen Chemie einführt.

Auch die mitten im Krieg entstandene, nur unwesentlich veränderte Neuauflage wird dem Studierenden ein verläßlicher Berater sein und bei geschickter Darbietung des Stoffes gründliches Wissen vermitteln. A. Schöberl (Würzburg).

Ausführung quantitativer Analysen. Von Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz. 3. Auflage. XVI, 414 Seiten mit 49 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag S. Hirzel.) Preis geb. RM 19.—.

Ein Buch wie dieses, das heute wohl in den meisten Unterrichtslaboratorien in Gebrauch ist und sich draußen in der Praxis keiner geringeren Wertschätzung und Verbreitung erfreut, bedarf, nachdem die beiden vorangegangenen Auflagen in dieser Zeitschrift lebhaft gewürdigt worden sind, fürwahr keiner empfehlenden Einführung mehr; und der Ref. kann sich darauf beschränken, die Veränderungen gegenüber der letzten Ausgabe zu verzeichnen, die das Wesen des Lehrbuches nicht berühren, ihm vielmehr verstärkt Rechnung tragen. Denn die Verfasser haben sich gerade bemüht, in den bisherigen Text nicht allzuviele Einzelneuerungen einzufügen, etwa nicht solche, die für den Laboratoriumsunterricht grundsätzlich weniger wichtig erscheinen, vom Praktiker aber unschwer aus anderer Quelle angeeignet werden können. Größere Ergänzungen sind vor allem in den Abschnitten „Maßanalyse" (Cerimetrie, Bichromatmethoden) und „Legierungen" (Analyse technischer Leichtmetalle) getroffen worden. Besondere Erwähnung verdient ein Anhang mit Hinweisen auf besondere Laboratoriumsunfälle, wie sie leider zufolge Unachtsamkeit oder Unkenntnis immer wieder vorkommen.

Auch in dieser neuen Auflage wird der „Quantitative Biltz", wie ihn kurz die Studenten nennen, allenthalben lebhaft begrüßt werden. H. Menzel (Dresden).

Handbuch der chemisch-technischen Apparate. Maschinelle Hilfsmittel und Werkstoffe. Ein lexikalisches Nachschlagewerk für Chemiker und Ingenieure. Herausgegeben von A. J. Kieser. Lieferung 16/17 (und nachträgliche Besprechung der Lieferungen 10/11). (Berlin 1938 bzw. 1940, Julius Springer.) Preis je RM 8.50.

Der Eindruck, den der Berichterstatter beim Studium der früher angezeigten Lieferungen (vgl. diese Zeitschrift **84**, 120, 1938; **90**, 251, 1940) hatte, bleibt erhalten. Es zeigt sich erneut die Schwierigkeit, ein für Maschineningenieure und Techniker einerseits und Chemiker andererseits gleich wertvolles Buch unter einem Titel und von einem Gesichtspunkt aus gesehen zu schreiben. Die einzelnen Beiträge sind wieder sehr verschieden: Neben vortrefflichen Darstellungen finden sich, leider verschiedentlich auch von beachtenswerter Feder geschrieben, mit wenig Worten Stichwörter behandelt, die dem Sachkundigen nichts sagen und dem der Sache Fernstehenden andererseits auch keinerlei Auskunft geben.

Daneben finden sich wieder vorzügliche Ausführungen, wie z. B. über „Schutzüberzüge" (Rabald), „Schwingmühlen" (Kiesskalt), „Siebvorrichtungen" und andere.

Für den Dispersoidchemiker von Belang ist der sehr beachtenswerte Beitrag zum Stichwort „Schleudern". Auch das, was über „Kitte" berichtet wird, ist lesenswert, doch leider zu wenig; ebenso sind die Ausführungen zu dem sehr interessanten Stichwort „Knetmaschinen" leider reichlich kurz geraten.

Der Beitrag über „Kolloidmühlen" stammt von dem bekannten Fachmann Naske. Er enthält gleichzeitig kurze zusammenfassende Ausführungen über den Begriff des kolloiden Zustandes überhaupt. Die technologische Betrachtung dieses Verfassers ist ganz ausgezeichnet, und es ist nur zu bedauern, daß er sich nicht auch zu weiteren Ausbildungen dieses mechanischen Zerkleinerungsproblems, wie es heute durch die Schwingmühlen anscheinend gelöst ist, von seinem Gesichtspunkt aus geäußert hat. Daß das Stichwort „Korrosion" in einem kurzen Handbuch nicht erschöpfend behandelt werden kann, ist selbstverständlich.

Weniger befriedigt haben die Ausführungen zum Stichwort „Kugelmühlen" und zum Stichwort „Kunstfasererzeugung", da sich naturgemäß auf rund einem Dutzend Seiten diese Probleme nicht einmal andeutungsweise behandeln lassen. Hier wäre Beherrschung in der Auswahl der Stichworte mehr gewesen als das, was gebracht ist. Leider muß das Gleiche auch zum Stichwort „Kunstharze und Kunstharzmassen" gesagt werden. J. Reitstötter (Berlin).

Patent-Teil.

Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel.*

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Schluß)

(Eingegangen am 5. Dezember 1940)

B. Mineralölkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

Es muß vorweg bemerkt werden, daß es hier nicht darauf ankommt, einen Überblick über die fast unzählig vielen Rezepte zu geben, bei denen Emulsionen oder Lösungen von Mineralölkohlenwasserstoffen eine Rolle spielen, sondern, daß unter Bezugnahme auf die übrigen Abschnitte der vorliegenden Arbeit nur

* Erster Teil: Kolloid-Z. **94**, 128 (1941).

beabsichtigt ist, einige grundsätzlich wichtige Veröffentlichungen und Patente zusammenzufassen. Unter den zahlreichen allgemeinen Berichten[48]) fallen besonders diejenigen auf, die sich mit der Frage des raschen Eindringens leichtsiedender Öle[49]) in Tracheen usw. sowie mit Obstbaumkarbolineum[50]) bzw. seiner Typisierung beschäftigen.

Die Leffingwell Rancho Co. (Mc Beth, Allison) erzeugt Insektizide und Fungizide aus Leichtölen (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) und langsam trocknenden Schmierölen (USA. P. 1787586/1927). Ein Reblausmittel von Biamino setzt sich aus Karbolineum, Teeröl und Kreolin zusammen (Ital. P. 275631/1928). Byrnes (James) verwendet den Säureschlamm der Leichtöl-Raffination nach der Alkaliwäsche (USA. P. 2006456/1930). Für ein Fliegenvertreibungsmittel schreibt die Shell Development Co.[51]) (Malherbe) nach Can. P. 343208/1932 vor, daß 90 Proz. der Mineralölanteile unter 400° sieden und eine Viskosität von 40—75 Sekunden Saybold bei 38° aufweisen. Ein Gemisch aus Destillationsprodukten von Kohlenteer und Wassergasteer soll nach dem USA. P. 1946462/1930 der American Tar Products Co. Inc. (Hyde, Hager) wachstumsfördernd und unkrautvernichtend wirken. Benz empfiehlt Steinkohlenteeröle im allgemeinen (Schweiz. P. 181180/1934). Nach Sirotkin darf der Gehalt an Phenol in Steinkohlenteeren bis 1,5 Proz. und der an Pyridinbasen 0,2 Proz. betragen (Russ. P. 46320/1934). Die Standard Oil Development Co. macht auf das Innehalten bestimmter Viskositätsgrenzen (Buc: USA. P. 2013028/1931) und auf die Notwendigkeit des Vorliegens ungesättigter Kohlenwasserstoffe in solchen Mineralölen aufmerksam, die zum Vertilgen von Unkraut dienen sollen (Warner, Voorhees jr.: USA. P. 2160929/1935). Die Texas Co. (Statford, Remy, Hendrey) hat sich die Auswahl bestimmter Fraktionen schützen lassen (USA. P. 2015043/1933, 2091935/1934). Die Velsicol Corp. (Hyman) polymerisiert ungereinigte Gasoline der Krackdestillation (USA. P. 2020648/1933). Lindstaedt setzt u. U. noch Tungöl (Chinaholzöl) zu (USA. P. 2056529/1934, 2101373/1934). Die California Spray-Chemical Corp. schlägt ungesättigte Petroleumkohlenwasserstoffe als Unkrautmittel vor (Volck, USA. P. 2079827/1932) oder sie vernebelt sie (Parker: USA. P. 2163560/1938) oder sie fügt noch Aluminiumstearat hinzu (Parker: USA. P. 2171598/1934). Das Franz. P. 811532/1936 (Internat. Hydrogenation Patents Co.) und das Ital. P. 306661/1932 (Miglia vacca) sind allgemeiner Art. Die Stanco Inc. (Donlan) extrahiert vorher aus Paraffinkohlenwasserstoffen die Naphthene mittels Phenylazetat, Benzonitril od. dgl. und verwendet dann die 150—315° Fraktion (USA. P. 2096885/1933). Auraix geht von Gasöl aus (Franz. P. 821950/1937). Coleman und Cowley wenden naphthenhaltige Erdölfraktionen (260—425°) bestimmter Viskosität an (USA. P. 2105856/1935). Die Standard Oil Co. (Loetscher) benutzt Nikotin-Naphthenate, Aluminiumnaphthenate usw. (USA. P. 2155946/1937). Die N. V. de Bataafsche Petr. Mij. vermischt Mineralschmieröle mit Alkalisalzen von Sulfosäuren und Nitrokörpern (Franz. P. 842557/1938). Die Spray Base Corp. und O'Kane versprechen sich von Mischungen aus Glyzeriden (Mais-, Kokosöl usw.), Mineralölen und flüchtigen Lösungsmitteln (Chlorkohlenwasserstoffe) bzw. Nikotin oder synthetischen organischen Basen (Aminen) gute Erfolge (USA. P. 2172689/1936, 2172690/1937; Brit. P. 507902, 508003, 510004/1937). Die Union Oil Co. of California (Bray) empfiehlt bestimmt Fraktionen (USA. P. 2183781/1936).

Eine Sonderstellung nehmen die Anthrazenöle[52]) ein, die u. a. Sicot (Franz. P. 741322/1932), Soc. Anon. Maison Antoine Baud (Franz. P. 763832 und Zusatz 43733/1933) und die Schering-Kahlbaum A. G. (DRP. 633701/1932) als Schädlingsmittel oder Saatgutbeize vorschlagen. Weiter haben die sog. Edeleanu-Extrakte, d. h. diejenigen Mineralölbestandteile, die beim Behandeln mit flüssigem Schwefeldioxyd in Lösung gehen (wobei SO_2 auch durch Furfurol, Phenol, Anilin, Nitrobenzol od. dgl. ersetzt sein kann), das verstärkte Interesse der Praxis gefunden. Sie gelangen nach den Angaben der Standard Oil Development Co. (Sankowsky, Fulton, Mikeska: Franz. P. 729213/1932, Can. P. 304315/1931, USA. P. 2066184/1932), der Shell Development Co. (De Ong, Lacombe: Can. P. 305500, 318113, 318318/1929, USA. P. 1917754/1929), der Standard Oil Co. of California (Hampton: USA. P. 2055491/1932), der Union Oil Co. of California (Merrill, Bray: USA. P. 1988177—178/1932, 2111581/1934) und der National Oil Products Co. (Steik, Muller: USA. P. 2068089/1934) teils in Emulsion für sich, teils gemeinsam mit Pyrethrum, Derris, Asphalt, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelsäure oder Arsensäureestern von Amiden oder Phenolen zur Anwendung.

Eine weitere Gruppe von Patenten bezieht sich auf Mineralölmittel mit Zusätzen, die entweder die Wirksamkeit oder die Emulgierfähigkeit steigern sollen. Von derartigen Verfahren seien chronologisch genannt:

---

[48]) Oil Gas J. **32**, 16 (1934); J. econ. Entomol. **27**, 785 (1934); Rev. Viticulture **80**, 410 (1934); J. agric. Res. **49**, 559 (1934); J. econ. Entomol. **27**, 1186 (1934); Chem. Trade J. chem. Engr. **95**, 385 (1934); Oil Colour Trades J. **86**, 1344 (1934); Science New York, N. S. **80**, 315 (1934); J. Instn. Petrol. Technologists **20**, 1070 (1934); Petrol. Times **32**, 631 (1934); Fertiliser, Feed, Stuffs Farm. Suppl. J. **19**, 674 (1934); J. econ. Entomol. **28**, 211 (1935) [Systematik]; Lancet **232**, 530 (1937); Current Sci. **5**, 449 (1937); Teer u. Bitumen **35**, 118 (1937); Brit. med. J. **1937 I**, 459; Note Frutticult. **15**, 78 (1937); Soap **13**, 102 (1937); Oil Gas J. **36**, Nr. 41, 85 (1938); J. econ. Entomol. **33**, 332, 440 (1940); vgl. ferner Fußnoten 3—23, 32, 56, 70—72, 95.

[49]) J. econ. Entomol. **28**, 236 (1935); **33**, 591 (1940); Amer. J. Bot. **22**, 1 (1935); Agric. Exp. Stat. Durham, New Hampshire, Techn. Bull. 60 (1934).

[50]) Chemiker-Ztg. **58**, 652 (1934); Landwirtsch. Jb. Schweiz **49**, 204 (1935); Anz. Schädlingskunde **14**, 95 (1938); Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **19**, 25 (1939); **20**, 33 (1940); Kranke Pflanze **16**, 173 (1939); Statens Växtskyddsanst., Växtskyddsnotiser Nr. 1, 7 (1939).

[51]) Allgemein s. a. Can. P. 363726/1935 (Yates).

[52]) Vgl. Anthrazen im Abschnitt A, Fußnote 58, und C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **20**, 815, 834 (1934); Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934, Commun. 2 (1935).

California Fruit Growers Exchange (Patteson): Pektinzusätze, Can. P. 280343/1926.

Hanseatische Mühlenwerke A. G. (Rewald): Lezithinzusatz, USA. P. 1938864/1929.

Shell Development Co. (Yates): 0,01—0,1 Proz. S, Can. P. 308745/1929.

I. G.: Zusatz von Estern sulfonierter, höherer Fettsäuren, Österr. P. 136675/1932.

Standard Oil Co. (Farrar): Zusatz von Schwefel und Kalk, USA. P. 1910684/1930.

Kimura: Insektenpulverzusatz mit ätherischen Ölen, Brit. P. 390971/1932.

N. V. de Bataafsche Petrol. Mij.: Zusatz von Fliegenmitteln, Franz. P. 755822/1933.

Pralong: Leinölzusatz, Schweiz. P. 166685/1933.

Standard Oil Development Co. (Hopkins): Pyrethrumzusatz, USA. P. 1877875/1929.

Stanco Inc. (Sankowsky): Pyrethrumzusatz, Can. P. 322925/1930.

Mc Kee: Schieferöldestillate und mit N-Basen gesättigte Kohlenwasserstoffe, USA. P. 1909879/1930.

Sandström: Zusatz von Dichlorbenzol, Naphthalin usw., Schwed. P. 82257/1933.

Soini: Gemisch aus Petroleum, Benzin, Lysol, Terpentin, Finn. P. 16360/1934.

Standard Oil Development Co. (Grant): Weißölemulsionen, Can. P. 333642/1929.

Kaysing: Zusatz von Rizinusöl od. dgl., Franz. P. 779430/1934.

Standard Oil Co. of Indiana, Farrar: Kalkzugabe, Can. P. 343029/1933.

Melhus: Zusatz von Furfurol und Kerosin, USA. P. 2007433/1931.

Emulsoids Inc. (Knight): Zusatz von Fettsäureestern, USA. P. 1949722/1930.

Leigh: Zusatz von Phenol, Benzol, Brit. P. 430620/1934.

Bottaro: Zusatz von Seife, Ital. P. 280382/1930.

Standard Oil Co. (Knight): Zusatz von 2—10 Proz. öllöslichen Oxyestern hochmolekularer organischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen (Glykolnaphthenat usw.) und von Naphthenaten des Cu oder Al, USA. P. 1979799/1933, Austr. P. 16339/1934.

Du Pont (Tisdale, Bake): Paraffinöle, Äthylenglykoläthyläther, Triäthanolamin, Quecksilberderivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Äthylmerkurichlorid), Austr. P. 14021/1933, Brit. P. 424572/1933.

Du Pont: Zusatz von Äthyloleat od. dgl., organischen Quecksilberverbindungen oder Tetraalkylthiuramsulfiden, Brit. P. 431126/1933.

Stanco Inc. (Grant): Weißöl, Wachse, Triäthanolamin, USA. P. 1976780/1931.

Union Oil Co. of California (Merrill): Asphaltemulsionen und Arsengifte, USA. P. 1988175/1931.

Horne, Hopkins: Verseifen von ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure) mit Produkten der Schieferöldruckdestillation, USA. P. 1990490/1931.

Texas Co. (Teichmann): Zusatz von Phenol- und Na-Naphthenat, USA. P. 2015045/1932.

Shell Development Co. (Yates): Pyrethrumzusatz, Can. P. 343209/1933.

Emulsoids Inc. (Knight): Zusatz öllöslicher Alkylester mehrwertiger Alkohole, Can. P. 349144/1934.

California Spray-Chemical Corp. (Volck): Zusatz von öllöslichen Alkalipetroleumsulfonaten, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen od. dgl., Austr.P. 22664/1935.

Hercules Glue Co. Ltd. (Lindstaedt): Latex als Schutzkolloid, USA. P. 2022246/1931.

Gulf Research & Development Co. (Muskat): Pyrethrumzusatz, USA. P. 2066737/1935.

Jegen: Karbolineum-Schwefelkalkbrühe, Schweiz.P. 189817/1934, 189818/1936.

Gulf Research & Development Co. (Simanton): Petroleum-Pyrethrum-Auszüge und Äthylen- oder Diäthylenglykolmonoäthylätherazetat, USA. P. 2089766—767/1936.

Standard Oil Co. (Voorhees): Zusatz von 0,2 bis 10 Proz. hochmolekularer Alkohole mit wenigstens 12 C-Atomen, wie Zetyl- oder Myrizylalkohol, USA. P. 2096947/1934.

Tobacco By-Products and Chem. Co. (Moore, Arnold): Ammonsalze von Kohlenwasserstoffsulfonaten und Nikotinsulfat, USA. P. 2110608/1934.

Shell Development Co. (Yates): Zusatz von ungesättigten, fetten Ölen, wie Rapsöl od. dgl., Can. P. 369389/1936.

Reato: Pyrethrum, Xylol und Naphthenkohlenwasserstoffe, Ital. P. 347321/1935.

Cantelli: Zusatz von Fettsäure und Ammoniakwasser, Ital. P. 308386/1932.

Sharpe, Butler: Kreosotöl mit 20—35 Proz. Phenol und Ammoniakwasser, Brit. P. 486422/1937.

O'Kane: Petroleumdestillate und Glyzeride, USA. P. 2127526/1934.

Lindstaedt: Petroleumöle und polymerisiertes Fisch-, Leinöl od. dgl., USA. P. 2134136/1935.

Verbist, Willems: Zusatz von Lavendel, Lavendelessenz, Belg. P. 430143/1938.

Union Oil Co. of California (Jewel, Bradley): Zusatz von Fettsäuren, Alkoholen (Glykol, Zyklohexanol usw.), sulfonierten Ölen, USA. P. 2165486/1933; (Allison): außerdem Zusatz von Alkalisalzen, USA. P. 2162904/1934.

Shell Development Co. (Knight): Zusatz von Glykolmonooleat und Aluminiumnaphthenat, USA. P. 2190173/1937.

Lindstaedt: Petroleumöle mit öllöslichen sulfonierten Naphthensäuren, USA. P. 2210420/1937.

Die I. G. empfiehlt im DRP. 550961/1930 Montansäurederivate (z. B. Montansäureester des 1-Oxypropan-3-sulfosauren Natriums) als Pflanzenschutzmittel. Die Shell Development Co. (De Ong) bringt organische Säuren von Petroleumschmierölen als Unkrautvertilger in Vorschlag (Can. P. 305502/1929). In sulfonierte Petroleumfraktionen werden gemäß Can. P. 284215/1927 der British Dyestuffs Corp. Ltd. (Baddiley, Chapman) Alkylgruppen eingeführt (insbesondere Isopropylgruppen). Die I. G. sulfoniert Braunkohlenteeröle durch Chlorsulfonsäure [Marx, Brodersen[53]): DRP. 551199/1927] und mischt den sulfonierten Kohlenwasserstoffverbindungen nach Angaben der gleichen Erfinder u. U. aromatische oder hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Naphthole od. dgl. zu (DRP. 579701/1931, 583020/1927). Von der Standard Oil Co. (Sullivan Adams: USA. P. 1830969/1926, 1969491/1928) bzw. der Standard Oil Development Co. (Grant:

[53]) Vgl. auch USA. P. 1898554/1928: Winthrop Chemical Co., Inc. [Marx, Brodersen].

Can. P. 297832/1929, USA. P. 1877851/1929) rühren einige Patente her, die Alkalisalze von Mineralölsulfosäuren, Zusatz von Alkoholen, Weißöl-Sulfonat-Emulsionen usw. betreffen. Die Soc. Anon. des Mines d'Orbagnoux will sulfonierte Mineralöle, Oxysäuren (Zitronen- oder Weinsäure) oder Polyalkohole (Glyzerin, Glukose) mit Kupfer- oder Bleisalzen und Alkali umsetzen (Franz. P. 733615/1931). Die Shell Development Co. (Moser) hat sich allgemein Insektizide aus wasserlöslichen Petroleumsulfonsäuren schützen lassen (Can. P. 305501/1929). Die Soc. Nouvelle des Mines de Saint-Champ benutzt sulfonierte Mineralöle als Antiseptikum (Franz. P. 724812/1930, 750342/1932). Die California Spray-Chemical Co. (Volck) hat im USA. P. 1922607/1928 und im Brit. P. 469879/1935 Netz- und Emulgiermittel aus sulfonierten Petroleumrückständen bzw. Spritzmittel mit Alkalisalzen von Petroleumsulfonaten angegeben. Im USA. P. 1921158/1929 verbreitet sich die Mid-West Chemical Co. (Hessle) über Kohlenwasserstoffsulfone, während Hurt so vorgeht, daß er Wassergaskreosotöle mit H_2SO_4 behandelt und dann CaS hinzufügt (USA. P. 2006895/1933). Finkelglus vermischt naphthensulfonsaures Natrium mit Chlorbenzol usw. (Russ. P. 47497/1935). Byrnes (James) sulfoniert teilweise oxydierte Erdölkohlenwasserstoffe (USA. P. 2067532/1925). Die Standard Oil Co. of California (Hampton, Gay) bedient sich teilsulfonierter Mineralöle (USA. P. 2144260/1936).

Kwizda färbt Karbolineumemulsionen mit Indikatorfarbstoffen (Österr. P. 144383/1934; Ung. P. 115578/1935). Die Wingfoot Corp. (Smith) verwendet Asphalt-Gummi-Gemische od. dgl. zum Ausschmieren von Baumwunden (USA. P. 2033869 bis 870/1934). Ein Trocken-Schutz-Präparat von Naus besteht aus pulverisiertem Asphaltpech (USA. P. 2102734/1933). Auf die Can. P. 365361, 369390/1936 der Shell Development Co. (Yates) über Stabilisierungszusätze [substituierte Arylverbindungen mit Amino- bzw. OH-Gruppen bzw. aromatische Derivate mit 2 (OH)- oder 1 NH_2-Gruppe neben 1 Alkylrest] zu Mineralöl-Pyrethrum (Rotenon)-Mitteln sei verwiesen. Orlow und Hagen destillieren Säuregoudron von Krackdestillaten bei 300—500° (Russ. P.51939/1937).

C. Halogenhaltige organische Verbindungen.

Außer einigen Veröffentlichungen über Chlorkohlenwasserstoffe[54]) im allgemeinen und über die germizide Kraft von Chlorverbindungen[55]) liegt eine umfassende Studie von Loveless[56]) vor, aus der in systematischer Beziehung u. a. hervorgeht, daß die germizide Wirkung von Lösungen wirksamen Chlors durch Bindung organischer Gruppen an das Chlor nicht verstärkt, sondern geschwächt wird.

Unter den aliphatischen Halogenderivaten stehen die gechlorten Kohlenwasserstoffe[57]) an erster Stelle. Zahn beschreibt im DRP. 543248/1928 eine insektizide Stoffkombination, die z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff mit Aminobenzol in alkoholischer Lösung einen gasförmigen Körper liefert (Phenylkarbylamin). Stroud erzielt Schädlingsmittel aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenol (Brit. P. 385709/1931). Die Röhm & Haas Co. (Tischler) geht von tertiärem Butylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff aus (USA. P. 1920026/1929). Ein Insektizid bzw. Fungizid von Hayes-Gratze besteht aus Tetrachlorkohlenstoff, Naphthalin, Phenol, Kresol usw. (Brit. P. 384996/1931). Die California Spray-Chemical Corp. (Volck) empfiehlt eine parasitizide Emulsion aus Tetrachlorkohlenstoff, p-Dichlorbenzol, Anthrazenöl[58]), Chlornaphthalin usw. (USA. P. 1914902/1929). Die I. G. trägt Salze basischer Derivate höherer Fettsäuren mit über 10 C-Atomen (benzoesaures Diäthylaminoäthoxyoleylanilid) in Tetrachlorkohlenstoff ein (Ungar. P. 111371/1933), wobei erstere als Lösungsmittel für letzteren wirken. Gemäß USA. P. 2110842/1934 der Du Pont-Gruppe (Ressler) können gechlorte Kohlenwasserstoffe im allgemeinen bzw. Tetrachlorkohlenstoff im besonderen als Unkrautmittel dienen. Devillez und Bontemps vermischen Tetrachlorkohlenstoff mit Terpentinoxyd (Belg. P. 434621/1939). Tetrachlorkohlenstoff, gechlortes Azetylen, Äthan, Benzol usw. sind nach dem Franz. P. 740232/1931 von Malzac Unkrautmittel. Die Bohum. Chem. Zavody Akc. Spol. verwendet Schwefelkohlenstoff, gechlorte Kohlenwasserstoffe und Ester organischer Säuren (Butylformiat) gemeinsam als Insektizid (Tschech. P. 64780/1937). Lafarge und Chanut stellen Ölemulsionen mit Trichloräthylen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Ammoniakwasser und evtl. Dichlorbenzol, Nitronaphthalin od. dgl. her (Franz. P. 751045/1933). Balázs schildert im Jugoslaw. P. 12078/1935 und im Österr. P. 146204/1935 die Raumvergasung mit Trichloräthylen und Tetrachloräthan. Die Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz (Mehl) bekämpft Wühlmäuse durch Tri- oder Dichloräthylen (DRP. 652458/1935). Im Gemisch mit Benzol, Mineralöl usw. wird letzteres auch von der Stanco Inc. (Sankowsky) benutzt (USA. P. 2096922/1933). Die Carbide and Carbon Chemicals Corp. (Maxcy) mischt Äthylenoxyd mit Dichloräthylen (USA. P. 2180744/1936). Schribaux will Hexachloräthan vergasen (Franz. P. 803343/1935); Barber verwendet es ebenso bei Mais (USA. P. 2173293/1938). Nach USA. P. 2140519/1936 (Du Pont, Elston) ist Tetrachloräthan Emulsionsträger für Laurylamin. Die Imp. Chem. Industries wollen Nikotin mit Alkylhalogeniden reagieren lassen, die 6 und mehr C-Atome haben (Franz. P. 754477/1933). Einige Beiträge (Franz. P. 816921/1937, Brit. P. 494740/1937) der N. V. de Bataafsche Petrol. Mij. beziehen sich auf halogenierte Kohlenwasserstoffe mit olefinischer Bindung und einem tertiären C-Atom (Methylallylchlorid, Isocrotylchlorid). Das USA. P. 2057044/1935 der Winthrop Chem. Co. Inc. (Meisenburg, Kükenthal) betrifft gechlorte Butene, das Franz. P. 820014/1937 von Eichengrün Methylenchloride. In verschiedenen Patenten wird vorgeschlagen, gechlorte Kohlenwasserstoffe zum Extrahieren von Pyrethrum, Rotenon od. dgl. zu verwenden bzw. Gemische solcher Art herzustellen (Brit. P. 410364/1933; USA. P.

[54]) Seifensieder-Ztg. **62**, 351 (1935).

[55]) Sci. Agric. **15**, 218 (1934).

[56]) Loveless, Agric. Exp. Stat. Burlington, Vermont Bull. 369 (1934); vgl. die Fußnoten 3—23, 32, 48, 70—72, 95.

[57]) Mühle **73**, 141 (1936): Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthan; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 246 (1936): Hexachloräthan; Sugar (russ.) **15**, Nr. 6, 40 (1937): Trichlormethylsulfochlorid; Nature, London **141**, 1099 (1938): Methylallylchlorid; J. econ. Entomol. **31**, 725 (1938): Äthylendichlorid.

[58]) Vgl. Abschnitt A „Anthrazen" und Fußnote 52.

2042712/1934, 2058832/1933; DRP. 643804/1932; Ital. P. 341724/1936; Schwed. P. 91639/1936). Die Dow Chem. Co. (Tuennermann) benutzt sulfonierte Fischöle mit Chlorkohlenwasserstoffen (USA. P. 2210964/1939).

Das Franz. P. 700462/1929 (Etablissem. et Laborat. G. Truffaut) mischt Schwefel und Gips mit 10 Proz. Chlorhydraten von Hexadezylamin oder Diisobutylamin. Die I. G. (Brodersen, Behncke: DRP. 612206/1932; Österr. P. 151313/1936) stellt Nagetiermittel usw. aus Halogenderivaten mehrwertiger Alkohole (z. B. Glyzerinmonochlorhydrin) her. Drei oder mehrfach gechlorte aliphatische oder fettaromatische Alkohole (z. B. Trichlorkarbinoltrichlorazetat) bringt v. Leuthold in Vorschlag (Österr. P. 145527/1935). Einige weitere Arbeiten haben gechlorte Äther ($\beta\beta'$-Dichloräthyläther) zum Gegenstand[59]). Von sonstigen Chlorabkömmlingen kommen chloriertes Azetonöl (DRP. 540813/1930), halogenierte Ketonazetale (Franz. P. 814435/1936), Dichloressigsäure (USA. P. 2103195/1937), Chlorazetamid u. dgl. (Schweiz. P. 194377/1937) sowie das Kalziumsalz der Trichlormethylsulfonsäure (Russ. P. 52159/1937) in Frage.

Eine Sonderstellung nimmt das Chlorpikrin[60]) oder Nitrochloroform, $CCl_3(NO_2)$, Kp. 112°, $D_0 = 1{,}692$, ein, das nicht allein als Insektizid wirksam ist, sondern nach Untersuchungen von Schtschepetilnikowa und Tschermissowa[61]) auch die Bodennährstoffe mobilisiert. Bei Hafer-Gefäßversuchen traten bei verschiedenen Grunddüngungen nicht allein Ertragssteigerungen von 12—250 Proz. (vornehmlich durch Begünstigung der Samenentwicklung) ein, sondern es zeigte sich auch, daß die Wirkung der verschiedenen Bodentypen Beziehungen zu den Gehalten anorganischer Substanz aufweist, deren Umsetzung durch Chlorpikrin beschleunigt wird. Nach Waeser liegt hier weiter ein Fall ausgesprochener Bedeutung des kolloiden Bodencharakters insofern vor, als sich gerade diejenigen Böden, die reich an Kolloiden sind oder denen entsprechende Zusätze gegeben wurden, am günstigsten verhalten. Die zuerst angezogenen Autoren haben ferner ermittelt, daß Chlorpikrin den Ammoniakgehalt erhöht und die Nitrifizierung vermindert. Außer der Verbesserung der Stickstoffernährung soll Chlorpikrin eine Mobilisation von Phosphorsäure und Kali nach sich ziehen. Die teilweise Sterilisierung des Bodens kann dabei als Ursache für die veränderte biologische Aktivität des Bodens gelten. Ein Universalmittel ist Chlorpikrin trotz gegenteiliger Behauptungen nicht. Noch unlängst haben beispielsweise Schwardt und Lincoln[62]) ermittelt, daß es bei Bodendurchgasungen gegen den Luzernerüsselkäfer genau so versagt (nur Schwefelkohlenstoff ist geeignet!) wie Dichloräthyläther, Methylbromid, Tetrachlorkohlenstoff oder o-Dichlorbenzol. Mokrzecki hat sich ein Schädlingsmittel aus Chlorpikrin, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen schützen lassen (Jugoslaw. P. 11779/1934; Poln. P. 20940/1933). Auch ein Bodenbegasungsmittel der California Packing Corp. (Johnson) besteht aus Chlorpikrin (USA. P. 1983546/1929). Die Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung mischt niedriger und höher siedende Stoffe miteinander (z. B. Chlorzyan, Dimethylamin oder Methylmerkaptan mit Chlorpikrin oder Dichloräthylen), wie in der franz. Patentschrift 835883/1938 ausgeführt wird.

Das Bild, das die aromatischen Halogenderivate bieten, ist insofern einfacher, als es im wesentlichen von den Chlorbenzolen, den Chlorphenolen und den Chlornaphthalinen beherrscht wird. Mit dem o- und p-Dichlorbenzol beschäftigen sich nicht allein einige allgemeine Arbeiten[63]), sondern auch verschiedene Patente. Die I. G. (Marx, Brodersen) erzielt Insektizide für Wasserschädlinge aus Xylolen, Kolophonium und o-Dichlorbenzol (DRP. 498846/1926). Kachline verwendet bei Obstbäumen p-Dichlorbenzol (USA. P. 1812535/1930). Die Imp. Chem. Industries schlagen ein Gemisch aus Fischölen, Chlorschwefel, o- und p-Dichlorbenzol vor (Franz. P. 721607/1931). Chanut und Lafarge bevorzugen p-Dichlorbenzol (Franz. P. 734622/1932). Ein streubares Schädlingsmittel der Dai-Nippon Mokuzai Bofu K. K. enthält Tetrachlorkohlenstoff, Formalin und o- oder p-Dichlorbenzol (Japan. P. 100320/1931). Zum Ausgasen von Schädlingen bedient sich die Fuller System Inc. (Fuller) eines Gemisches aus Naphthalin mit p-Dichlorbenzol (USA. P. 1845977/1930). De Vuyst schlägt Benzol mit Paraffin, o- oder p-Dichlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff vor (Belg. P. 386740/1932). Nach dem USA. P. 1985597/1932 bzw. dem Brit. P. 421589/1933 (Du Pont, Calcott, Foreman) sind Präparate aus 5proz. Lösungen von α-Chlornaphthalin in Benzin mit Benzol und o-Dichlorbenzol gegen Holzbefall wirksam. Die Monsanto Chem. Co. (Flint, Hockenyos) mischt Monochlornaphthalin, Dichlorbenzol usw. in Teeröl mit Senfölen oder Monochloressigsäure oder Monochlorazeton usw. (USA. P. 1982909/1929). Algard verwendet p-Dichlorbenzol, Trichloräthylen od. dgl. (Brit. P. 440536/1935). Casaburi emulgiert Chlorbenzol(kresol), p-Nitro-, p-Dichlor-Benzol usw. (Ital. P. 289983/1929). Die Dow Chemical Co. (Mills) trägt o-Dichlorbenzol in Petroleumfraktionen ein (USA. P. 2017506/1933); auch die Bruce Co. (Lyons) hat sich o-Dichlorbenzol in Petroleum schützen lassen (USA. P. 2059125/1931). Krakauer und Frowein empfehlen p-Dichlorbenzol oder über-

[59]) Contr. Boyce Thompson Inst. **10**, 47 (1938); **10**, 509 (1939); Virginia Fruit **28**, 20 (1940); J. econ. Entomol. **33**, 280, 417, 703 (1940)

[60]) Ind. Engng. Chem. **24**, 311 (1932), Chem. u. Verteidig. (russ.) **1933**, Nr. 6/7, 7; Science, New York, N. S. **77**, 583 (1933); Soap **11**, 105 (1935); Tabak-Ind. (russ.) **1936**, Nr. 4, 14; Chemist. socialist. Agric. (russ.) **5**, 171 (1936); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**, 689 (1936); J. econ. Entomol. **29**, 983 (1936); Chem. Industries **40**, 281 (1937); Kriegs-Sanitätswesen (russ.) **1937**, Nr. 1, 55; Flachs u. Hanf (russ.) **15**, 27 (1938); Soil Sci. **47**, 391 (1939); Anz. Schädlingskunde **15**, 121 (1939); Tabak (russ.) **9**, 30 (1939); J. econ. Entomol. **33**, 536 (1940); Publ. Health Rep. **54**, 2297 (1939).

[61]) Schtschepetilnikowa und Tschermissowa, Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **6**, 39 (1937).

[62]) Schwardt und Lincoln, J. econ. Entomol. **33**, 460 (1940).

[63]) Progrès agric. viticole **96** (48), 425 (1931); Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. **24**, 291 (1932); Soap **9**, 103 (1933); J. econ. Entomol. **27**, 771 (1934); Science, New York, N. S. **81**, 438 (1935); **83**, 19 (1936); **88**, 56 (1938); J. econ. Entomol. **29**, 1088 (1936); Farm. South Africa **13**, 426 (1938); J. econ. Entomol. **32**, 372 (1939); Proc. Soil Sci. Soc. America **3**, 188 (1938); Phytopathology **30**, 485, 495 (1940); Ind. Engng. Chem. **32**, 946 (1940).

haupt gechlorte Kohlenwasserstoffe (Franz. P. 821758/1937). Die Corporate Industrie Ltd. geht von Naphthalin mit p-Dichlorbenzol aus (Belg. P. 430456/1930). Varga's Präparat besteht aus Methyläthylketon, Trichloräthylen und p-Dichlorbenzol (Ungar. P. 120313/1935). Auch Trichlorbenzol in Petroleumfraktionen ist gut brauchbar (Dow Chemical Co., Mills, USA. P. 2046961/1934). Nach Wheeler, Reynolds & Stauffer (Missbach) eignen sich chlorierte Benzole (Mono bis Hexa) auch als Unkrautmittel (USA. P. 2156789/1937). Die I. G. hat im DRP. 547396/1930 (Steindorff, Pfaff, Erlenbach) eine Saatgutbeize angegeben, die Mischungen aus halogenierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Trichlordinitrobenzol, und Bariumsuperoxyd oder naphtholpechsulfosaurem Natrium und Natriumsuperoxyd umfaßt. Trichlordinitrobenzol (kresol) kann nach ihrem Schweiz. P. 174004/1933 bzw. ihrem Franz. P. 766051/1933 auch als Bodendesinfiziens dienen.

Die Saccharin-Fabrik A. G. vorm. Fahlberg, List & Co. bekämpfte Bodennematoden durch p-Toluolsulfochlorid (DRP. 594558/1930), das u. U. mit Düngemitteln gemischt sein kann. Jülicher empfiehlt Chlorverbindungen von aromatischen Isoalkylkohlenwasserstoffen. Chlornaphthaline[64]) spielen eine nicht unerhebliche Rolle als Holzschutzmittel[65]). Die (Konsolidierten) Alkaliwerke Westeregeln haben sich im DRP. 607010/1932 Mittel aus Halogenderivaten von Naphthalin, Phenolen usw., bei gänzlicher oder teilweiser Hydrierung, mit einer oder mehreren (OH)-Gruppen, z. B. aus Monochlorzyklohexanol oder Chlorxylol zusammen mit Monochlornaphthalin schützen lassen; auch in lebende Bäume soll Chlornaphthalin eingeführt werden (DRP. 626824/1932); das DRP. 682144/1933 endlich bezieht sich auf Gemische aus chlorierten Naphthalinen mit Fluoriden, Silikofluoriden bzw. Borfluoriden.

Sommer mischt nach Tschech. P. 30773/1926 Sagrotan (= Chlorxylenol-Chlorkresolseife) mit Grotan (= Chlorkresolalkali). Die I. G. läßt halogenierte, hydroxylhaltige aromatische Verbindungen mit aliphatischen Aminoalkoholen, z. B. Trichlorphenol mit Aminoisopropylalkohol, reagieren (Österr. P. 126151/1930). Das Block'sche Blutlausmittel besteht gemäß DRP. 541593/1929 aus Alkohol, Alkalinaphtholat, Nitrobenzol, Methylanilin, Dichlorphenol und Wasser. Okunewski und Chachajewa schlagen Chloranisol als Insektizid vor[66]). Die Dow Chemical Co. (Mills) verwendet Erdalkali- oder Alkalitrichlorphenolate als Fungizide (USA. P. 1991329, 2039434/1932). Die Chem. Fabr. Flora bekämpft Bodenschädlinge durch Halogenwasserstoffsäureester der primären Phenolparaffinalkohole, z. B. Benzylchlorid (Schweiz. P. 176836/1934). Gewisse Halogenderivate von Phenolen, wie 4-Chlor-2-stearylphenol, sind nach dem Franz. P. 802508/1936 der Deutsche Hydrierwerk A. G. Mottenmittel. Die Lambert Pharmacal Co. (Read) beschreibt im USA. P. 2036827/1933 Alkyläther des 4-Chlorresorzins. Das USA. P. 2107650/1937 der Dow Chem. Co. (Smith, Livak) behandelt Pentachlorphenol. Das Poln. P. 25947/1936 der Azot A. G., das nur indirekt hierher gehört, verwendet Phenole in halogenierten niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Chlorphenolat bildet den Gegenstand des Finn. P. 18031/1935 (Isulite Co.). Die Monsanto Chem. Co. (Carswell) schlägt Tetra- oder Pentachlorphenol bzw. deren Natriumsalze als Unkrautmittel vor (USA. P. 2188734/1938). Die I. G. (Maier-Bode) bedient sich solcher Halogenphenole, die durch Alkylgruppen mit mindestens drei C-Atomen, Aralkyl-, Zykloalkylgruppen und andere substituiert sind (DRP. 696347/1937); als Beispiele sind o-Chlor-p-tertiärbutylphenol, Dichlorthymol usw. angegeben. Die Chlorierungsprodukte von Thymol bzw. seinen Isomeren (z. B. Dichlorisothymol) benutzt die Schering-Kahlbaum A. G. als Kornkäfermittel (Franz. P. 800496/1936; Norweg. P. 57451/1936).

Die I. G. hat sich im Belg. P. 436147/1939 die Verwendung von 2,4-Dihalogenpyrimidinen schützen lassen, während die Böhme Fettchemie-G. m. b. H. Halogenierungsprodukte von hochmolekularen, aliphatisch substituierten quaternären Pyridiniumsalzen mit wenigstens 10 C-Atomen im Alkylsubstituenten, wie z. B. chloriertes Laurylpyridiniumbisulfat, benutzen will (DRP. 693827/1936).

Die z. T. recht wirksamen Jod-, Brom- und Fluorderivate sind ihrer Preise wegen in wirtschaftlicher Beziehung dennoch von geringerer Bedeutung als die gleichnamigen Chlorprodukte. Die Soc. Anon. Produits Roche beschreibt im Belg. P. 363370/1929 Methylkarbonsäureäther des m-Oxyphenyltrimethylammoniumjodids. Gemäß Franz. P. 753862/1932 von Genevois und Delauney wirken die Ester der monobromierten oder monojodierten Essigsäure [Monobrom(jod)essigsäure-Ester das Oktyl-, Benzyl- oder Phenylalkohols] stark antikryptogam. Durch Jodieren von Proteinstoffen (Blutalbumin usw.) entsteht ein Nematodenmittel (Merck & Co. Inc., Engels: USA. P. 1889195/1927). Smith und Clabon erzielen ein Insektizid (Nitrojodbenzol) aus Benzolen mit Stickstoffdioxyd und Jod (USA. P. 2100493/1936). Nikotin und Schwefel werden mit Jod als Kontaktsubstanz kondensiert (Du Pont, Bousquet: USA. P. 2165030/1937). Wallace und Smith verwenden Jodoxybenzol oder Jodoxynitrobenzol (USA. P. 2191299/1939) oder Jodosobenzol (USA. P. 2191300/1939) als Insektizid; nach USA. P. 2191301/1939 verwenden sie o-, m- oder p-Nitrophenyljodchlorid. Unter den Bromverbindungen steht das z. B. als Ausgasungspräparat dienende Methylbromid[67]) an erster Stelle. Das DRP. 555115/1931 von Dieckmann betrifft Tribrom-β-Naphthol in CCl_4. Brabender verwendet Äthylenbromid, Di- oder Trichloräthylen od. dgl. (Franz. P. 802607/1935, Brit. P. 449210/1935). Die Deutsche Gesellschaft für Schädlings-Bekämpfung empfiehlt bromierte Nitrile (Belg. P. 435422/1939), während sich Schechter und Haller von α, β-Dibromäthylbenzol oder α, β-Dibrom-β-nitroäthylbenzol od. dgl. besondere Erfolge versprechen (USA. P. 2189570/1938). Die I. G. will nach Franz. P. 805557/1936 Monobromhydrine des Glyzerins benutzen. Die orga-

[64]) J. Soc. chem. Ind., Chem. Ind. **53**, 1062 (1934); J. econ. Entomol. **29**, 820 (1936).

[65]) Vgl. allgemein Rabanus, Chem. Fabrik **13**, 388 (1940).

[66]) Militärmed. J. (russ.) **4**, 315 (1933).

[67]) J. econ. Entomol. **31**, 70, 79 (1938); C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **24**, 783 (1938); J. econ. Entomol. **33**, 66, 296, 486, 531 (1940); Bull. Dep. Agric., State Calif. **29**, 78 (1940); Franz. P. 747798/1932; USA. P. 2147947/1938.

nischen Fluorverbindungen sind recht interessant. Die Patente von Du Pont (Salzberg, Bousquet, Flint) bzw. Canadian Industries Ltd. betreffen im wesentlichen Fluorsilikate aliphatischer und heterozyklischer Amine (z. B. von n-Butylamin, β-Aminoäthylanidin, Pyridin, Chinolin, Nikotin oder Pyridinbenzthiazol) oder aliphatischer, aromatischer bzw. heterozyklischer Stickstoffbasen (z. B. Fluorsilikat von Aminoanthrazen oder Karbazol) mit langen Ketten (USA. P. 1917463/1930, 2150601/1937; Brit. P. 391141, 396064/1931; Can. P. 352760/1933). Die Verfahren der I. G. (Platz, Pfaff, Staudermann, Steindorff, Erlenbach) streben die Benutzung von fluorierten aliphatischen Verbindungen mit mindestens 4 C-Atomen (z. B. Natriummonofluorstearat), von Methansulfofluorid oder Dimethylaminäthan-β-sulfofluorid, von Dialkylaminophosphorfluoriden, von Fluorchlordinitrobenzol, von Monofluorölsäure sowie von Fluorstearylaminen an (Franz. P. 800303/1935, 804545, 807769/1936; Österr. P. 148169/1936; Brit. P. 458179/1935; Ital. P. 333109/1935; DRP. 679498/1934, 682048/1932, 685871/1933). Im Ind. P. 20701/1934 der Grasselli Chem. Co. werden auch Laurylfluoride erwähnt. Haring schlägt Fluorsubstitutionsprodukte von Kampfer, Terpenen usw. in ätherischen Ölen vor (Schweiz. P. 178448/1933). Peschke (Krefft) bevorzugen fluorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (DRP. 642950/1932)[68]).

D. Schwefelhaltige organische Verbindungen[69]).

Es erscheint zunächst notwendig, auf die eingangs angeführten Arbeiten[70]) über die Systematik organischer Schädlingsverbindungen und insbesondere auf die eingehende Studie von Guy[71]) rückzuverweisen, die durch eine spätere Veröffentlichung von Everitt[72]) und Sullivan zum Teil erweitert worden ist. Die Untersuchungen der letztgenannten Autoren erstreckten sich auf etwa 50 organische Schwefelverbindungen (gegen die Pilze Fusarium oxysporum, F. lycopersicum, Aspergillus fumigatus, A. niger und Penicillium). Fungistatisch wirkten Phenylthioarsenit, 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelamid, 1,2-Naphthochinon-4-natriumsulfonat und Sulfanilamid; fungizid waren Merkaptobenzothiazol und Phenylbenzothiazol.

Eine ganze Anzahl von Beiträgen[73]) betrifft das Gebiet der Rhodan- bzw. Thiozyanat-Körper, unter denen außer aliphatischen Verbindungen, wie Methylthiozyanat, β-Butoxy-β'-thiozyandiäthyläther, Zyklohexylaminthiozyanat, Allylisothiozyanat, Stearylrhodanat od. dgl. noch α-Naphthylthiozyanate und Nikotinrhodanid auffallen. Besonders zahlreich sind die Patente der Röhm & Haas Co. (Heckert, Hollander, Williams, Peet, Hester, Murphy), die sich u. a. auf Azetonthiozyanat, Amylthiozyanat, Thiozyantoluidin, 2,4-Dinitrothiozyanbenzol, Polyrhodan- bzw. isothiozyanverbindungen, Zyklohexylthiozyan, Di-Ester zweibasischer Karbonsäuren mit mindestens zwei Thiozyangruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen und auf Thiozyankörper im Gemisch mit Pyrethrum od. dgl., organischen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol usw.) sowie Netzmitteln, wie Triäthanolaminlaurylsulfat, beziehen (USA. P. 1808893/1930, 2024098/1929, 2077478—479/1935, 2124400/1935, 2203919/1935; Brit. P. 361900/1930; Franz. P. 810521—522/1936; Can. P. 373551/1936). Die Winthrop Chemical Co. Inc. (Wesche, Brodersen, Ext, Taube, Kükenthal) verwendet organische Polythiozyanate oder setzt aromatische Thiozyanate zunächst mit Thioäthern um (1-Methylthio-4-methyl-2-thiozyanmethylbenzol), wie in den USA. P. 1815816/1928 und 1841458/1929 näher ausgeführt wird. Nach den DRP. 520330, 545740, 548091/1930, 553856/1931 der Schering-Kahlbaum AG. (Schotte, Görnitz) benutzt man Thiozyansäureester (Methylenrhodanid) oder Verbindungen, die im Molekül zwei oder mehr Thiozyangruppen an Stelle von zwei Kohlenstoffatomen enthalten, oder setzt Halogenketone mit Rhodaniden um. Die Grasselli Chem. Co. beschreibt im Ind. P. 20700/1934 sowie im Brit. P. 431064/1933 Lauryl-, Oktyl- oder Stearylthiozyanate (aus Mineralsäureestern entsprechender Alkohole und Alkalirhodanid bzw. aus Schwermetallmerkaptid und Halogenzyan). White bedient sich eines Gemisches aus Methoxymethylthiozyanpropionat (Thiochinosol) und Pyrethrum (USA.P. 1990422/1932), während die Kessler Chem. Corp. (Goldschmidt, Martin) aromatische Isothiozyanate bevorzugt (Can. P. 357959/1934; USA. P. 2080770/1934). Thiozyanate mit Lauryl-, Naphthenyl-, Dekahydronaphthylgruppen od. dgl. und Zyklohexyldiäthylammoniumlaurylsulfaten usw. als Emulgatoren bilden den Gegenstand der USA. P. 2112688/1934, 2122781/1935, 2139256/1935 (Du Pont, Bousquet, Salzberg). Das USA. P. 2123186/1936 von Epstein und Harris behandelt Thiozyanfettsäureester. Hochkonzentrierte Schädlingsmittel erzielt die Deutsche Hydrierwerke AG. nach Brit. P. 487503/1936 aus Thiozyanverbindungen und quaternären Ammoniumsalzen (Trimethyloktadezylammoniumchlorid). Das Can. P. 375315/1936 der Canadian Ind. Ltd. (Lawrence) betrifft Zykloalkylthiozyanate. Ein Nematodenmittel der Imp. Chem. Industries enthält Phenyl- oder Tolylisothiozyanat (Brit. P. 501642/1937; Franz. P. 840005/1938). Die U. S. Rubber Co. (ter Horst) läßt Azetonylazeton mit Rhodanammonium reagieren (USA. P. 2181217/1938). Die Dow Chemical Co. (Livak, Coleman, Moyle, Sapp) benutzt Phenolthiozyanalkyläther oder Derivate (USA. P. 2185183—185/1938, 2185207—208/1938, 2201156—158/1939). Die Hercules Powder Co. rühmt im Franz. P. 851697/1939 dem Fenchylthiozyanylazetat, den Thio (Seleno-, Telluro-) zyanaten des Pinens usw. besondere Wirksamkeit nach.

Thioharnstoff oder Thio- und Dithiokarbaminate dienen zur Bodenimmunisierung (I. G.: Österr. P. 125175/1929, DRP. 579597/1929). Die Du Pont-Gruppe beizt Saatgut mit Thioharnstoffsulfiden (Brit. P. 406996/1932). Die Chem. Fabr. in Billwärder vorm. Hell & Sthamer A. G. (Geller) läßt Thioharnstoff mit Kupfersalzen und evtl. Arsenik reagieren (DRP. 627144/1930). Als Zusätze zu Obst-

[68]) Vgl. allgemein: Bockemüller, Organische Fluorverbindungen (Stuttgart 1936).

[69]) Hinsichtlich einiger sulfonierter Mineralölkohlenwasserstoffe vgl. Abschnitt B und Fußnote 74.

[70]) Vgl. die Fußnoten 3—23, 32, 48, 56, 95.

[71]) Vgl. die Fußnoten 14 (und 15), 77, 78, 95.

[72]) Everitt und Sullivan, J. Washington Acad. Sci. **30**, 125 (1940); vgl. die Fußnoten 70, 71, 95.

[73]) J. econ. Entomol. **29**, 410, 606 (1936); Chim. et Ind. **35**, 1263 (1936); Ind. Engng. Chem. **27**, 1342 (1935); **28**, 1117 (1936); J. econ. Entomol. **30**, 512 (1937); Soap **14**, 109 (1938); Ind. Engng. Chem. **29**, 1232 (1937); Soap **14**, 97 (1938); Ann. appl. Biol. **27**, 110 (1940); Amer. J. Bot. **27**, 30 (1940).

baumkarbolineum kommen u. a. Alkalisalze der Thiokarbonsäuren (0,1 Proz.), Merkaptane, Polysulfide usw. in Betracht (Krauß-Moskovits Egy. Ipart. R.-T. und Moskovits: Ungar. P. 100499, 102737/1928). Das Austr. P. 8103/1932 und das USA. P. 1954517/1932 der Du Pont-Gruppe (Tisdale, Williams, Bousquet) betreffen Natrium-, Kalium- oder Eisen-Dimethyldithiokarbamate oder wasserunlösliche Dithiokarbamate oder Thiuramsulfide mit β,β-Dichlordiäthyläther bzw. Diäthylammoniumoleat als Emulgatoren. Im Ind. P. 20701/1934 der Grasselli Chem. Co. ist u. a. Dilauryldithiokarbamat als Insektizid erwähnt. Die American Cyanamid Co. (Christmann, Jayne) will gemäß USA. P. 2019103/1935 Schwefel mit Dikresoldithiophosphorsäure oder mit sulfonierten höheren Paraffinen verwenden. Das Brit. P. 514831/1938 (Gibbon, Lunevale Prod. Ltd.) beschreibt z. B. Äthylmerkuriisothiokarbamidhydrochlorid, während das DRP. 692654/1937 der I. G. (Maier-Bode) Dimethyldithiokarbaminsäuremethylester zum Gegenstand hat.

Abgesehen von bereits berücksichtigten sulfonierten Substanzen[74]) sei das DRP. 564721/1930 der I. G. (Steindorff, Pfaff) über insektizide Gemische aus Estern sulfonierter Fettsäuren und sonstigen Estern oder Äthern erwähnt (z. B. oleyloxäthansulfosaures Natrium + 5-Chlor-2-oxybenzoesäureamylester). Die Chem. Fabr. Ludw. Meyer (Wolff) hat sich im DRP. 571929/1931 als Ackerunkraut-Vertilgungsmittel eine dreiprozentige Lösung von Sulfurierungsprodukten der Anthrazenrückstände (= Karbazol- und Anthrazensulfosäuren, H_2SO_4, SO_2 usw.) schützen lassen. Die Grasselli Chem. Co. (Lutz) bedient sich der Natriumsalze von Alkylnaphthalin (Butylnaphthalin)-Sulfosäure als Zusatz (Can. P. 294956/1929). Das DRP. 652063/1935 (Chem. Fabr. von Heyden A. G., Haack, v. Buddenbrock) schlägt Sulfoniumverbindungen (Zetylbenzylsulfoniummethosulfat) als Saatgutbeizen vor. Die Geigy Soc. Ann. empfiehlt substituierte Sulfoniumverbindungen (Methoxylate von Hexadezylamylmethylsulfonium), das 4,4'-Dichlorbenzylmerkaptal der Benzaldehyd-o-sulfonsäure sowie Kondensationsprodukte aus Arylmerkaptanen mit Benzaldehydsulfonsäuren als Insektizide (Franz. P. 818994/1937, Schweiz. P. 193611, 196140—152/1936). Hart und Allison[75]) versprechen sich von o- oder p-Toluolsulfonylamid gute Erfolge.

Die relativ meisten Beiträge erstrecken sich jedoch auf Sulfide und Merkaptane bzw. Derivate. Die Trinidad Leaseholds Ltd. (Berry) emulgiert Phenolkörper und/oder Merkaptene in Wasser (Brit. P. 428542/1933) oder benutzt raffinierte Waschlaugen mit solchen Derivaten (Can. P. 355523/1934). Die Texas Co. (Remy) verteilt die bei der Zersetzungsdestillation von Petroleum anfallenden Merkaptene, Thiophenole, Thioäther u. dgl. in Naphthen-Sulfosäuren (USA. P. 2045925, 2046181/1932). Eine Gruppe von Patenten der Shell Development Co. (Williams, Tendelov; z. T. gemeinsam mit der N. V. de Bataafsche Petrol. Mij.) betrifft ungesättigte organische Sulfide (Can. P. 353986/1934; USA. P. 2043941/1933; Austr. P. 20642/1934; DRP. Zweigstelle Österreich 155151/1937; Belg. P. 374896/1937), die sich von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, und denen noch etwa 1 Proz. H_2S, H_2Se, H_2Te od. dgl. hinzugefügt wird (Erhöhung der Polymerisationsbeständigkeit). Das Franz. P. 819995/1937 und Brit. P. 481642/1937 der N. V. de Bataafsche Petrol. Mij. sind ähnlichen Inhalts. Ein Vergasungsmittel der I. G. enthält Äthylen- oder Propylensulfid (Franz. P. 803509/1936). Haag rühmt dem Allylsenföl[76]) (u. U. mit gechlorten Kohlenwasserstoffen) erhöhte Wirksamkeit nach (Franz. P. 805530/1936; 834160/1938; Schweiz. P. 186472/1935). Bonstein setzt anorganische Sulfide oder Selenide mit aliphatischen Olefinhalogeniden um (USA. P. 2102564/1933). Die Geigy A. G. kondensiert β-Chloräthylmerkaptan mit Benzaldehyd oder 4-Chlorbenzylmerkaptan mit Sulfonilsäure usw. (Schweiz. P. 194375/1936, 200310, 205408/1938). Die Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung mischt u. a. Methylmerkaptan mit Chlorpikrin usw. (Franz. P. 835883/1938). Moudry bevorzugt Senföl in verschiedenen Mischungen mit Chlorkohlenwasserstoffen usw. (Tschech. P. 64527—528/1935), während die Gebr. Borchers A. G. (Borchers) Pflanzenstoffe mit Senfölen, Chlor- oder Nitrosubstanzen zusammenbringt (DRP. 692758/1932).

Ehe auf die Körperklassen der Thiazine, Thiazole, Thioxine, Thiurame usw. eingegangen wird, sei nochmals auf die bereits früher zitierten allgemeinen Veröffentlichungen[77]) einschlägiger Artikel rückverwiesen, unter denen diejenigen über Phenothiazin[78]) (Thiodiphenylamin) stark im Vordergrund stehen. Die Grasselli Chem. Co. (Bolton, Alvord) beschreibt im Austr. P. 8210/1932 Thiazolderivate, wie Oxyaminobenzthiazol oder Alkali-, Cu-, Hg- bzw. Zn-Salze der Benzthiazolthioglykolsäure, bzw. im Brit. P. 407708/1932 Diaminobenzthiazole usw. als Saatbeizen. Fleming und Baker[79]) widmen ihre Untersuchung dem 2-Phenylbenzothiazol. Die Du Pont-Gruppe setzt sich für Mineralölemulsionen von Tetraalkylthiuramsulfiden (oder von aromatischen oder gemischten Thiuramsulfiden bzw. deren Nitro-, Oxy- oder Halogenderivate) ein (Brit. P. 426051/1933, Franz. P. 842600/1938). Das USA. P. 2049725/1935 (USA. und Smith) schildert die Verwendung von Thioxinen (Phenothioxin usw.). Die I. G. (Günzler, Heckmanns, Urbschat) baut Pilzschädlingsmittel aus Tetraalkylthiuramsulfiden auf (DRP. 642532/1934). Die Monsanto Chem. Co. (Sibley) erhitzt Nikotin mit Merkaptothiazolen (USA. P. 2077960/1934). Thiodiphenylamin bildet auch den Gegenstand des Can. P. 362024/1925 der Canadian Ind. Ltd. (Bousquet). Thiodiphenylamine oder Thiuramsulfide mit β-Naphthol, Hydrochinon, Sulfiten, Sulfiden, Merkaptanen, Thioharnstoffen, Benzophenonen, Ce-

[74]) Vgl. Fußnote 69.

[75]) Hart und Allison, Phytopathology **29**, 978 (1939).

[76]) Thalenhorst, Anz. Schädlingskunde **13**, 15 (1937).

[77]) Vgl. die Fußnoten 14 und 71; Russ. P. 56086/1938.

[78]) Vgl. die Fußnoten 15 (14, 71, 77), 95 und Food Ind. **7**, 492 (1935); J. econ. Entomol. **29**, 42, 532, 1144 (1936); **30**, 81, 361 (1937); **33**, 129, 666 (1940); J. of Ind. Hyg. **19**, 574 (1937); Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie **4**, 113 (1938); Proc. annu. Meet. Washington State Horticult. Ass. **33**, 111 (1937); Proc. annu. Meeting Ohio State Horticult. Soc. **72**, 48 (1939); Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 60 (1938).

[79]) Fleming und Baker, J. agric. Res. **49**, 34 (1934).

Verbindungen, TiO_2[80]) usw. als Stabilisatoren betreffen die USA. P. 2112381, 2123928, 2123929/1936, 2161462/1938 sowie die Brit. P. 488428—429/1937 von Du Pont (Salzberg, Bousquet, Flenner). Thiodiphenylamin-Mittel betreffen des weiteren die USA. P. 2110614/1937, 2127039/1936, Schweiz. P. 204779/1938 und USA. P. 2177198/1938; ihre Giftwirkung soll im übrigen nach Siegler durch braunen Zucker gesteigert werden[81]). Einige Patente der Imp. Chem. Industries (Collie, Ellingworth, Robertson, Davies, Sexton) erstrecken sich auf substituierte Benzthiazylsulfide und Thiazolthione (Brit. P. 500197, 507221/1937; Franz. P. 840003, 847360/1938). Die N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. hat sich im Holl. P. 48083/1938 niedrigmolekulare, halogenierte, aliphatische Thiole (Chlor-2-äthanthiol) schützen lassen.

Alkaliäthyl(isopropyl)xanthate bilden den Inhalt des Austr. P. 20894/1935 der Imp. Chem. Industries of Australia and New Zealand Ltd. Carter beschreibt in den USA. P. 2150759/1938, 2173383—384/1937 Kupferxanthate u. dgl. Auch das DRP. 688701/1937 erstreckt sich auf Schwermetallsalze des Xanthanwasserstoffs (Chem. Werke Albert, Mengele, Koulen). Es betreffen ferner: USA. P. 1871949/1928 (Repulso Inc., Bottrell), Sulfoäthylmethan, Can. P. 313843/1930 (Winthrop Chem. Co., Rath, Benrath) Thioderivate von Alkylarsinsäuren, USA. P. 1986218/1931 (Texas Co., Remy) organische Schwefelverbindungen der Petroleumraffination, Brit. P. 420068/1933 [Mc Quiston[82])] Schwefel u. a. in Naphthalin, Toluol, Trichloräthylen usw. mit verseiften Fettsäuren oder Triäthanolamin, DRP. 627326/1932 Schwefel in hydrierten zyklischen Aminen od. dgl. (Nitsche, siehe auch unten), USA. P. 2074169/1932 (General Chem. Co., Dickson) Schwefel in Nikotin, eine Arbeit von Pelich[83]) Trichlormethylsulfochlorid, Franz. P. 830682/1937 [H. Mack Nachf.[84])] Schwefel oder Sulfide von As, Sb bzw. Se in zykloaliphatischen Aminen, DRP. 655972/1931 (Fahlberg-List A. G.) Schwefelbrandsätze mit Naphthalin, Mineralsäuren usw., USA. P. 2166661/1937 (Latimer-Goodwin Chem. Co., Hopkins) Reaktionsprodukte aus Schwefel mit Propylen usw. (4 Stdn. bei 140°), USA. P. 2165030/1937 (Du Pont, Bousquet) Schwefel mit Nikotin und Jod als Katalysator (110—225°), USA. P. 2201103/1938 (Dearborn) Kupfer-Arsen-Salze des Anhydrids einer mehrfach geschwefelten ungesättigten höhermolekularen Monokarbonsäure, Ital. P. 374272/1938 (Pollacci, Ciferri, Gallotti) aktiver Schwefel in Kasein, Albumin, Gelatine usw. sowie DRP. 693207/1936 (Zschimmer & Schwarz, Weiss) Reaktionsprodukte aus Schwefel und isozyklischen Alkoholen der Kamphanreihe.

[80]) Siehe allgemein auch Hammond Paint and Chemical Co. Inc. (Falcon): USA. P. 2168064/1935.

[81]) Siegler, J. econ. Entomol. **33**, 342 (1940).

[82]) Mac Sulphur Corp., Mc Quiston, USA. P. 2046128/1932.

[83]) Pelich, Sugar (russ.) **15**, Nr. 6, 40 (1937).

[84]) Brit. P. 492412/1937 und Nitsche (s. o.): USA. P. 2149249/1937, 2160030/1938.

E. Nitro-, Amino- und verwandte Derivate[85]).

Die allgemeinen Veröffentlichungen über Nitrokörper beziehen sich in erster Linie auf Dinitrophenole[86]) bzw. -kresole und auf Dinitro-o-zyklohexylphenole[87]).

Von der Dow Chemical Co. (Britton, Mills, Smith, Sunderland, Livak, Heath) rühren die USA. P. 1880404/1930, 2097136—137/1937, 2123854/1936, 2145259/1938, 2146739/1937, Austr. P. 106501/1938 und Brit. P. 501960/1938 her, die 1-Oxy-2,4-dinitro-6-zyklohexylbenzol, Monokarbonsäureester und Äther des 2,4-dinitro-6-zyklohexylphenols, Polynitroabkömmlinge des 3-Zyklohexylphenols sowie 2,4-dinitro-6-zyklohexylphenol[88]) mit Bentonit betreffen. Einige Beiträge von Kagy (Richardson)[89]) haben Dinitro-o-zyklohexylphenol bzw. 4-Dinitro-6-zyklohexylphenol (dem Bleiarseniat überlegen) zum Gegenstand. Truffaut und Pastac schlagen substituierte oder nicht substituierte, nitrierte aromatische Oxyverbindungen, wie Oxynitrobenzol oder Dinitrodioxybenzol, als Unkrautmittel vor (Franz. P. 751855/1932). Nitrobenzol für sich oder im Gemisch mit Benzin oder Terpentin wird im Finn. P. 15926/1932 (Halme) und im Tschech. P. 59034/1936 (Krantz) empfohlen. Im USA. P. 2100493/1936 beschreiben Smith und Clabon die Verwendung von Nitrojodtoluol(benzol), während sich das USA. P. 2191301/1939 (Wallace, Smith) von Nitrophenyljodchlorid gute Erfolge verspricht. Besonders zahlreich sind die Patente über die verschiedenen Nitrophenole und ihre Derivate: Dow Chemical Co. (Britton) USA. P. 1907493/1930, Dinitro-o-phenylphenol (Mills) USA. P. 1963471/1932, 2,4-Dinitrophenol mit Nikotin (Britton, Smith, Livak, Sunderland) USA. P. 2120664/1937, 2,4-Dinitro-5-naphthylaminophenole (Mills) USA. P. 2121039/1936 Dinitrokresol; Fahlberg-List A. G. (Memminger) DRP. 628384/1930, Vernebeln von Nitrophenol; Tchayeff, Franz. P. 789694/1935, Nitrophenole als Holzschutzmittel; Merck Schwed. P. 86253/1935, Dinitrophenole und Homologe; Soc. Nobel Française Franz. P. 826544/1936, Dinitro-o-kresol; Fivian und Loosli Brit. P. 504698/1938, Dinitrokresole; Boyce USA. P. 2166121—122/1937, Dinitrophenole; I. G. (Maier-Bode) DRP. 686496/1936 Ölspritzmittel mit seitenkettensubstituierten Dinitrophenolen. Als Holzschutzpräparat dient α-Nitronaphthalin, 5proz. gelöst in Benzin, Benzol, o-Dichlorbenzol oder Petroleum (Canadian Industries

[85]) Wegen der sehr häufigen Überschneidungen mit anderen Körperklassen wird, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die vorhergehenden Abschnitte verwiesen.

[86]) C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France **20**, 43 (1936); Mitt. Forstwirtsch. Forstwiss. **1934**, 282; Z. angew. Entomol. **25**, 381; Forstwiss. Zbl. **60**, 757 (1938); Anz. Schädlingskunde **14**, 132 (1938); J. Pomol. Norticult. Sci **16**, 364 (1939); Forstwiss. Zbl. **61**, 605 (1939); **62**, 49 (1940); Forschungsdienst **9**, 369 (1940); Anz. Schädlingskunde **16**, 37 (1940); J. econ. Entomol. **33**, 372 (1940).

[87]) J. econ. Entomol. **31**, 249 (1938); **32**, 432 (1939); **33**, 336, 385 (1940); Proc. annu. Meeting Ohio State Horticult. Soc. **72**, 48 (1939).

[88]) Dow Chemical Co., Mills: USA. P. 2121038/1935.

[89]) J. econ. Entomol. **29**, 52, 62, 397 (1936).

Ltd., Calcott, Foreman: Can. P.343744/1933 bzw. Du Pont: USA. P. 1985597/1932, Brit. P. 421589/1933). Das Franz. P. 771866/1934 der Chem. Fabrik Ludw. Meyer zählt u. a. 3,6-Dinitrokarbazol[90]) als Saatgutbeize auf. Profft (DRP. 651881/1934, 667818/1935) empfiehlt Saatgutbeizen od. dgl. aus Nitrooxykarbonsäuren (3-Nitro-o-oxybenzoesäure). Smith beschreibt im USA. P. 2127090/1937 Dinitrotolylester organischer Säuren (4,6-Dinitro-o-tolylazetat) und im USA. P. 2115046/1937 nitrierte Tolyläther (4,6-Dinitro-o-tolylmethyläther). Das Franz. P. 825405/1937 der Gebr. Borchers A. G. betrifft Dinitronaphthalin, p-Nitranilin usw. Nitrosubstituierte Diphenyläther usw. (p-Nitrobenzyl-p'-tertiärbutylphenyläther) bilden den Inhalt der USA. P. 2134556, 2159025/1937 der Röhm & Haas Co. (Hester). Das Brit. P. 500549/1937 erstreckt sich allgemein auf aromatische Nitrokörper als Unkrautvertilger, das Brit. P. 508768/1938 auf Zusatz von 0,1—10 Proz. organischer Nitrokörper zu Schwefel, das USA. P. 2158956/1937 auf 1-Oxy-2,4-dinitro-5-arylaminobenzole und das Franz. P. 842557/1938 auf Nitroverbindungen in Mitteln aus Mineralschmierölen.

Quecksilberfreie Saatgutbeizen nach DRP. 554737/1931 (Chem. Fabr. Ludwig Meyer, Wolff) enthalten Nitrosokarbazole. Im USA. P. 2155010/1938 beschreibt Freeman n-Nitrosodiphenylamin.

Die Amine und ihre Derivate bilden vielfach den Gegenstand von Patenten. Von der I. G. (Pfaff, Erlenbach, Lehmann) rühren die DRP. 564923/1931, 642533/1935 sowie die Franz. P. 746258/1932, 846475/1938 her, die u. a. Dizyklohexylamine, oxäthylierte Fettamine in Diphenyläther, Aminsalze von Fettsäuren und oxäthylierte Fettsäuren als Emulgatoren bzw. die Reaktionsprodukte (ungesättigte Amine) aus Azetylen mit primären oder sekundären nichtaromatischen Aminen betreffen. Die Soc. Anon. Etablissements et Laborat. G. Truffaut hat sich sowohl organische Farbstoffe mit Fettaminen (Österr. P. 130651/1930), als auch Mono- oder Diamine, die Netzmittel sind, schützen lassen (Ital. P. 303153/1930). Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Hartmann, Kägi) ist mit einer Reihe interessanter Beiträge vertreten (Holl. P. 30347/1931, Can. P. 322923/1931, USA. P. 1968341/1931, Schweiz. P. 178364/1934, 189867/1936, 206893/1936), die sich auf teilweise azylierte Polyamine hochmolekularer Säuren, auf Oxalsäureoleyldiäthylaminoäthylamin, auf Dimethylsulfat mit Oleyldiäthylaminoäthylamin, auf Dodezyldimethylaminoxyd, auf Dimethylzyklohexylaminoleat mit Chlornaphthalin sowie auf die wasserfeste Fixierung von Schädlingsmitteln durch härtbare Aldehydkondensate von Aminotriazinen erstrecken. Die Sharples Solvent Corp. (Triest, Wilson) beschreibt in ihren USA. P. 2019275/1931 und 2014077/1932 Amylendiamine bzw. Triamylamin. Kearns und Flint[91]) veröffentlichen Versuche über Zyklohexaminderivate als Kontaktinsektizide. Die Canadian Ind. Ltd. (Bousquet, Graves, Salzberg) setzt sich im Can. P. 361229/1934 u. a. für hochmolekulare (12 C-Atome) Amine, wie Laurylamin, ein. Nach dem USA. P. 2110199/1934 der Du Pont-Gruppe (Carothers) sind ungesättigte Tertiäramine besonders wirksam; das gleiche gilt für die Aminozyklohexylphenole gemäß USA. P. 2128195/1937 der Dow Chem. Co. (Smith). Ein Haftmittel von Goodhue (USA. P. 2146257—258/1938) besteht aus einem Reaktionsprodukt von Furfurol und β-Naphthylamin. Die American Cyanamid Co. (Christmann, Jayne) kombiniert Rotenon mit Aminophenol, Dichloranilin od. dgl. (USA. P. 2151651/1932). Die Monsanto Chem. Co. (Sibley, Hockenyos) empfiehlt im USA. P. 2138516/1936 Diarylarylendiamine, wie Diphenylphenylendiamin, im Gemisch mit Rotenon- bzw. Pyrethrumpräparaten sowie im USA. P. 2189420/1939 Additionsverbindungen von Zyklohexylaminen und monozyklischen Phenolen. Die Verwendung von Hexadezylanilinen bildet den Inhalt des USA. P. 2160058/1938 der Röhm & Haas Co. (Covert). Über o- und p-Toluolsulfonylamid verbreiten sich Hart und Allison[92]). Die Geigy A. G. beschreibt im Schweiz. P. 207682/1938 aliphatische Aminoketone, während das Franz. P. 851479/1939 der Imp. Chem. Industries Aminoazetonitrile bevorzugt. Mittel von Armour and Co. (Ralston, Harwood, Hopkins) enthalten Dioktylamine und ihre Salze, wie Dioktylaminhydrochlorid usw. (USA. P. 2204511/1938).

Die Imp. Chem. Industries (Callan, Sharp, Oakeshott) haben sich aromatische Salizylsäureamide (u. U. mit Silber- oder Quecksilbersalzen) als Fungizide, Holzschutzmittel usw. sowie Pyrethrum od. dgl. mit Naphthensäure-, Ölsäurebutyl-Amiden usw. als Insektizid schützen lassen (Franz. P. 715032/1931, 769151/1934, 781685/1934; Brit. P. 429270/1933, 431344/1934, 503490, 503507/1937; Holl. P. 35767/1934). Die Soc. Anon. Etabl. et Laborat. G. Truffaut will nach DPR. 542289/1930 Fettsäureamide mit Nikotin verwenden. Salze basischer Fettsäureamide (Oleyldiäthylaminoäthylamid) zeichnen sich durch ausgeprägte insektizide Wirkung aus (Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Schweiz. P. 150544/1930). Lushezki (Russ. P. 49458/1936) benutzt das Natriumsalz der Aminonaphthalinsulfonsäure als Saatgutbeize. Die vielseitigen Patente von Du Pont (Brubaker, Bousquet, Salzberg) behandeln Salizylanilid gelöst im Azetat von diazetyliertem Chitin, Butylamide der Kaprylsäure in Erdöl, Isobutylamide von α-Pikolinsäure od. dgl. und neutrale Karbonsäureamide (Morpholide), wie aus den USA. P. 2098942, 2166118/1936, dem Franz. P. 827424/1937, dem Ind. P. 24588/1937 sowie dem Can. P. 382326/1937 hervorgeht.

Die I. G. (Speer, Flemming) will Pflanzenschädlingsmittel aus dem Einwirkungsprodukt von Formamid oder Ammonformiat auf aliphatische Ketone (im Autoklav 1 Stunde bei 210°) aufbauen (DRP. 580678/1931). Zum Frischhalten von Schnittblumen sind nach dem Schwed. P. 84193/1935 der I.G. Zusätze von Dodezylaminchlorhydrat zu Rohrzuckernährlösungen geeignet. Schirm empfiehlt im Can. P. 339966/1932 substituierte, halogenierte quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Triäthyloktadekoxymethylammoniumchlorid, als Insektizid. Die H. Th. Böhme A. G., Bertsch und Stober bedient sich hochmolekularer quaternärer Ammoniumsalze (Dodezylpyridiniumsulfat) als Zusatz zu Kresolseifenlösung, Nikotin usw. (Brit. P. 414299/1933; Österr. P.

[90]) Eichman, Lukaschewitsch, Ssilajewa, Ind. organ. Chem. (russ.) **6**, 93 (1939).

[91]) Kearns und Flint, J. econ. Entomol. **30**, 158.

[92]) Hart und Allison, Phytopathology **29**, 978 (1939); I. G.: Franz. P. 777242/1933.

146015/1933; s. a. DRP. 693827/1936). Die Chem. Fabrik Ludw. Meyer (Beier) stellt Freßlack aus Hexamethylentetramin oder Derivaten, Formamid usw. auf verdünnten Lösungen von Lederleim, Pektin usw. her (DRP. 579858/1931), während die Schering-Kahlbaum A. G. (Beier) Hexamethylentetramin als Fliegenmittel (DRP. 611346/1932) benutzt. Die Atmospheric Nitrogen Corp. (De Rewal) erzeugt Additionsverbindungen aus Hexamethylentetramin und Chrom-, Blei- oder Kupferverbindungen (USA. P. 2019121/1931). Die Scheideanstalt geht dagegen von Hexamethylentetramin und Formaldehyd aus (DRP. 688495/1937). Die hier zu erörternde Hauptbedeutung der Äthanolamine, insonderheit des Triäthanolamins[93]), liegt auf dem Gebiet der Emulgiermittel für Pflanzenschädlingsansätze (USA. P. 1890158/1928, 2043267/1933, Franz. P. 793639/1934, Ung. P. 115309/1936, USA. P. 2057413/1934, 2114125/1935).

Weiter werden im Patentschrifttum erwähnt: Äthylenimine (I. G.: Franz. P. 809414/1936), Azobenzole mit Aminogruppen (Vivian, Haller, USA.P. 2094831, 2095939—941, 2096414/1936), Zyanamid (Bayer. Stickstoffwerke A. G.: Franz. P. 821090/1937), substituierte Arylverbindungen mit Aminoradikalen (Shell Development Co., Yates: Can. P. 365361/1936), Diazoniumverbindungen, wie p-Nitrophenyldiazooaminobenzol (I. G.: Brit. P. 493764/1937, Holl. P. 46187/1937), Aminoazetonitrile (Collie, Hill, Imp. Chem. Ind., Sexton: Brit. P. 507221/1937) und Trichloracetonitril (Peters, Chem.-Ztg. **64**, 485, 1940).

Ich möchte den Abschnitt E nicht abschließen, ohne des Nirosans[94]) und der Studie von Bushland[95]) zu gedenken, der nicht allein auf die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Molekularstruktur und Wirkung hinweist, sondern der auch 551 verschiedene organische Verbindungen mit Phenothiazin und Rotenon verglichen hat. Von diesen waren 284 selbst in Konzentrationen über 0,67 Proz. wenig oder gar nicht giftig, weitere 190 waren tödlich in Konzentrationen zwischen 0,17 und 0,67 Proz., die restlichen 77 Verbindungen waren tödlich bei 0,1 Proz. und darunter. Von letzteren waren 10 weniger giftig als Rotenon, 25 waren ihm wirkungsgleich (letale Dosis 0,05—0,08 Proz.); 31 waren Phenothiazin wirkungsgleich (letale Dosis (0,03—0,05 Proz.). Die 11, die sich dem Phenothiazin (letale Dosen 0,03 Proz. und weniger) überlegen zeigten, sind mit einer Ausnahme Nitrokörper, nämlich m-Dinitrobenzol, 2,6-Dinitro-4-chlorphenol, 3,5-Dinitro-o-kresol, 2,4-Dinitro-6-zyklohexylphenol, Methylphenylnitrosamin, o-Nitroanisol, p-Nitroanisol, p-Nitrobenzonitril, p-Nitrophenetol, p-Nitrophenylazetonitril und Cinchonin.

F. Metallverbindungen organischer Gruppen.

Die hierhergehörigen Patente und Arbeiten, unter denen diejenigen über organische Quecksilberverbindungen weitaus im Vordergrund stehen, können kürzer behandelt werden, weil in erster Linie die anorganischen Bausteine der in Frage kommenden Mittel, eben die Metalle, für ihre Wirksamkeit in (weit überwiegend) fungizider oder insektizider Richtung ausschlaggebend sein dürften. Es sieht, was in vorliegendem Zusammenhang besonders interessant ist, ganz so aus, als ob die „Verteilung" des Metalles im Gesamtmolekül der Substanz hinsichtlich ihrer Wirksamkeit ähnlichen Gesetzen unterliegt, wie sie auch für die Kolloidchemie gelten.

a) Saatgutbeizen sollen nach dem Holl. P. 24655/1928 der I. G. aus organischen Quecksilberverbindungen (Quecksilberazetat) und indifferent (durch Cl' oder NO_2') substituierten Kohlenwasserstoffen bestehen oder sich aus Merkurierungsprodukten solcher aromatischer Verbindungen zusammensetzen, deren Arylrest durch Halogen-, Nitro-, Alkoxy-, Karboxyalkyl- oder Sulfanilidgruppen substituiert ist (Österr. P. 126995, 137550/1928 mit p-Anisyl- bzw. p-Chlorphenyl-Quecksilberazetat als Beispiel). Das Brit. P. 406725/1932 (Imp. Chem. Ind., Sharp) beschreibt Toluol-Merkuriazetat, während sich das USA. P. 1801145/1925 (Du Pont, Engelmann, Funk) auf 2,4-Dinitrophenol-Quecksilberazetat oder 2-Merkuri-6-chlorphenolsulfat bezieht.

Eine Reihe weiterer Patente hat Quecksilbersalze der Dichloressigsäure (Chauvet: Franz. P. 711132/1930), merkurierte aliphatische Säuren, wie Quecksilberbromessigsäure (Chem. Fabr. Ludw. Meyer, Wolff: DRP. 546695/1931), Phenylquecksilberpalmitat (Du Pont, Engelmann, Flenner: USA. P. 1993776—777/1932), Merkuriazetat mit Alkalisalzen von Salizylanilid usw. (Imp. Chem. Ind.: Holl. P. 35767/1934; Franz. P. 769151/1934), Äthylmerkuripalmitat (Du Pont: Brit. P. 423506/1933) sowie allgemein merkurierte Fettsäureester (Armour and Co., Ralston, Christiansen: USA. P. 2062823/1935) zum Gegenstand.

Die I. G. (Steindorff, Pfaff, Krämer) schlägt als Saatgutbeizen Dichlorquecksilberdiphenylarsinoxyd (DRP. 531783, 537512/1928), Alkoxyäthylquecksilberverbindungen mit Arsinoxyden und Streckmitteln (Schweiz. P. 155665/1931) oder Benzyloxyäthylquecksilberchlorid od. dgl. vor (Schweiz. P. 156303—304/1930). Als Saatguttrockenbeizen sind nach Angaben der Chem. Fabrik Ludw. Meyer (Wolff) Oxyphenylmerkuriazetate (DRP. 540109/1930), merkuriertes Diphenylenoxyd (DRP. 545643/1931), Oxyphenylmerkurioxyd[96]) (Österr. P. 138225/1932) sowie o-Oxyphenylquecksilberchlorid wirksam (Österr. P. 141884/1934, Franz. P. 770560/1934, Brit. P. 421704/1933). Dioxydiphenylquecksilber (Dreyer & Co.) empfiehlt auch das DRP. 552253/1926. Die Fahlberg-List A. G. setzt gemäß DRP. 683570/1933 Oxyphenylmerkurioxydnatrium mit Merkurihalogeniden und Zyannatrium um. Nach DRP. 545176/1928 der Chem. Fabr. von Heyden A. G. (Meves) können auch Quecksilberverbindungen des Dizyandiamids als Saatgutbeizen dienen. Die Chem. Fabr. Ludw. Meyer (Wolff) mischt Quecksilberoxyzyanid mit borfluorwasserstoffsauren Salzen (DRP. 554738/1931), während die Saccharinfabrik A. G. vorm. Fahlberg, List & Co. Zyanmerkurikresolnatrium mit $CuCO_3$ (DRP. 555064/1930) oder Phenolmerkurizyanide (Memminger: Schwed. P. 81733/1934) als

[93]) Emil J. Fischer, Triäthanolamin und andere Äthanolamine, 2. Aufl. (Berlin 1940); s. a. Müller-van der Werth, Netz-, Dispergier- und Waschmittel, 3. Aufl. (Berlin 1939).

[94]) Süddeutsche Apotheker-Ztg. **80**, 285 (1940); Der Deutsche Weinbau **19**, 93 (1940).

[95]) Bushland, J. econ. Entomol. **33**, 666, 669 (1940) sowie vergleichsweise die Fußnoten 3—23, 32, 48, 56, 70, 71, 72, 78; Chem. Zbl. **1940** II, 3092/3.

[96]) Schering-Kahlbaum A. G. (Wolff): DRP. 608185/1931.

Grundlage ihrer Saatbeizen wählt. Äthylmerkurizyanid beschreiben Du Pont und Kharasch im USA. P. 1938839/1930. Das USA. P. 1949485/1930 der American Cyanamid Co. (Migrdichian, Horsfall) stellt u. a. Quecksilberphenylzyanamid in den Mittelpunkt seiner Betrachtungen. Die Schering-Kahlbaum A. G. (Brit. P. 468231/1936) geht u. a. von Zyanquecksilberkresol aus.

Für Methoxyäthylquecksilberoxalat, -silikat oder -azetat (mit Aluminiumsulfatlösung), Methoxyäthylenmerkuridizyandiamid bzw. N-Methoxyäthylquecksilberphthalimid setzen sich das Schweiz. P. 149327/1930, das Dän. P. 51488/1935, das Österr. P. 145209/1935, das Brit. P. 445739/1934 und das Jugosl. P. 12703/1936 der I. G. ein. Die Chem. Fabr. von Heyden A. G. (Kaiser) verwendet Äthanolquecksilberchlorid mit KOH sowie Na_2SO_4 (DRP. 501186/1926, 509379/1927) und die Winthrop Chem. Co. (Schönhöfer, Bonrath) Methoxyäthylmerkurisilikate, -phosphate, -oxalate und -sukzinate (USA. P. 2066367/1934). Die Chem. Fabr. Ludw. Meyer (Wolff) löst zur Gewinnung von Saatguttrockenbeizen merkurierte basische Farbstoffe (wie merkuriertes Methylviolett, merkuriertes Auramin bzw. einen aus 3-Aminokarbazol hergestellten merkurierten Iminfarbstoff) in Phenol (DRP. 552104/1931). Die N. V. Noord-West Orion Handel Mij. verwendet einen Schaum von Glutinquecksilberchlorid, von Quecksilberpeptonat oder Quecksilberalbuminat als Saatbeize (DRP. 553211/1930). Über Phenylquecksilberazetat (-nitrat bzw. -jodid) haben u. a. die I. G. (Österr. P. 126995/1928, Brit. P. 492306/1937), die Imp. Chem. Industries (Brit. P. 405675, 406723/1932), Du Pont (USA. P. 1919936/1928, 2049294/1934), die Schering-Kahlbaum A. G. (Brit. P. 446703/1935) u. a. mehr (Can. P. 382752/1937, Brit. P. 512490/1938) gearbeitet. Die Can. P. 309904, 309905/1929, USA. P. 1943540/1929, Austr. P. 14021/1933, Brit. P. 424572/1933 von Du Pont erstrecken sich auf Alkylquecksilbersalze, während die Belg. P. 413785/1936, 426816/1938, das Österr. P. 151661/1935, das DRP. (Zweigstelle Österreich) 156370/1938 und das Austr. P. 107149/1938 der I. G. stickstoffhaltige (Oxy) Alkylquecksilbersalze zum Gegenstand haben. Weiter seien genannt: DRP. 554513/1931 über Quecksilberdimethyl (Chem. Fabr. Ludw. Meyer, Hessler), DRP. 626177/1930 über Oxyxylylmerkuriazetat (Schering-Kahlbaum A. G.), Franz. P. 847302/1938 bzw. Dän. P. 57268/1938 über Alkylquecksilberhalogenide (Bolidens Gruvaktiebolag) und die Veröffentlichungen von Tisdale[97]) (Quecksilberäthylverbindungen) sowie von Lammerts[98]) (Äthylmerkurijodid).

Auch Quecksilbersalze von Ketonen werden seitens der Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff) in Vorschlag gebracht (DRP. 556615/1931). Es werden ferner empfohlen: Rohkresolquecksilberazetat (Mameli, DRP. 559021/1931), Merkurikresolnatrium mit alkalilöslichen Kupferverbindungen (I. G., Marx, Wesche, Can. P. 280362/1927), Quecksilberverbindungen der Methylendinaphtholsulfonsäure (Casaburi, Ind. chimica **7**, 1630, 1932), kernmerkurierte Phenole od. dgl. (Du Pont, Engelmann, Kharasch, USA. P. 1890774/1927, 1934804/1930), Phenol- oder o-Kresol-Quecksilberoxyd (Klages, DRP. 569466/1930), merkurierte, in Wasser un- oder schwerlösliche Verbindungen, gelöst in geschmolzenen Phenolen (Chem. Fabr. Ludw. Meyer, Wolff, DRP. 578548/1931), innere Anhydride von Quecksilberoxydchlorphenol od. dgl. (Schering-Kahlbaum A. G., Wolff, DRP. 619505/1931, USA. P. 2021277/1934, Can. P. 349795/1934), Oxymerkurikresol od. dgl. mit Wismuthydroxyd, Natriumarseniat oder Dinitrophenol (Chem. Fabr. von Heyden A.G., Lammering, DRP. 601927/1925), Phenol mit Quecksilbermethylchlorid (Hecker DRP. 609467/1925), Kaliumsalze von kernmerkurierten Phenolen od. dgl. bzw. merkurierte Benzylalkohole[99]) (Chem. Fabr. Marktredwitz A. G., Österr. P. 140949/1933, 152574/1936), Quecksilberpolychlorphenol (Poln. P. 23318/1934 der Azot A. G.) und schwach-alkalische Lösungen von Quecksilberderivaten substituierter Phenole (Squibb & Sons, Christiansen, USA. P. 2176890/1936).

Nach DRP. 572126/1930 der Chem. Fabr. Ludw. Meyer (Hessler) sind Quecksilber- und Wismutsalze des 8-Oxychinolins (Dichloro-8-oxychinoloniummerkurichlorid) als Saatgutbeizen wirksam. Die Chem. Fabr. Marktredwitz A. G. verwendet alkalilösliche organische Quecksilberverbindungen gemeinsam mit Hexamethylentetramin (DRP. 578474/1929). Du Pont (Kharasch) lassen Quecksilberchlorid(azetat) mit Äthyl (Butyl)amin reagieren (USA. P. 1919732/1929). Die Imp. Chem. Ind. (Callan) bedienen sich der Quecksilber-, Blei-, Kupfer- oder Zinksalze von Arylamiden einer o-Oxybenzoesäure als Fungizid (Brit. P. 403411/1932). Du Pont (Kharasch) setzen auch Quecksilbersalze mit aromatischen Diazoniumverbindungen um (USA. P. 1919729/1929). Die American Cyanamid Co. (Buchanan, Moore) schlägt im USA. P. 1939951/1929 Natrium-, Ammonium-, Zink-, Kupfer-, Blei- oder Quecksilber-Diäthyl- bzw. Diphenyldithiophosphate als Saatgutbeizen vor. Du Pont (Kharasch) verwenden halogenierte, merkurierte Thiophenderivate (USA. P. 1934803/1929). Estabrooke benutzt Reaktionsprodukte von Harnstoffen mit Quecksilberchlorid (USA. P. 1938585/1930), während die Schering-Kahlbaum A. G. (Schotte) Quecksilbersalze in Phenolharnstoff od. dgl. löst (DRP. 652459/1933) oder sie (Wolff: DRP. 613206/1931) mit Stärkeabbauprodukten gewisser Polysaccharide (Physiole) kombiniert. Merkurierte Äther betreffen Franz. P. 768605/1934 (Deutsche Hydrierwerke A. G.) sowie Brit. P. 487512/1937 und Schweiz. P. 199379/1937 (Schering-Kahlbaum A. G.).

Abschließend seien angeführt: Schering-Kahlbaum AG. (Wolff), Anlagerungsprodukte von Quecksilberverbindungen an organische Stoffe bzw. sonstige substituierte Quecksilberpräparate, DRP. 612955/1931, Belg. P. 411507—508/1935, 421824/1937; Du Pont, Arylquecksilberverbindungen in Mineralöl (Brit. P. 426102, 431126/1933); Chem. Fabr. Marktredwitz A. G., organische Kaliumquecksilberverbindungen (Ungar. P. 115722/1935); Bover, Kossel, Quecksilberpräparate mit nichtsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und substituierten Aminoresten (USA. P. 2104316/1936); Borzini, Marini, Bettolo[100]), Quecksilberfuranabkömmlinge.

---

[97]) Tisdale, Ind. Engng. Chem. **24**, 745 (1932).
[98]) Lammerts, Phytopathology **30**, 334 (1940).
[99]) Tropitzsch, Schwed. P. 91227/1936.
[100]) Borzini, Marini, Bettolo, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **10**, 474, 878 (1939).

b) Die I. G. (Urbschat, Heckmanns) hat sich Komplexsalze organischer, negativ substituierter Phenolderivate mit ammoniakalischen Kupfer- oder Zink-Lösungen, Dinitrokresoläthylendiaminkupfer usw. schützen lassen (DRP. 538453/1930, 545642/1930, 552150/1930). Pohl will milchsaures Kupfer gegen Peronospora usw. verwenden (DRP. 492817/1927). Die Schering-Kahlbaum A. G. (Schoeller, Görnitz) verwendet Kupferalbuminose oder Silbergalatose als Saatgutbeizen (DRP. 539936/1936). Die I. G. (Schweiz. P. 144846, 147998 bis 999/1929) setzt Äthylendiamin oder Piperidin mit Kupfervitriollösung und Alkalizyanid um. Auch die Winthrop Chem. Co. (Stauf, Hagenest) empfiehlt derartige organische Kupfer-Zyan-Körper (USA. P. 1880516/1929). Von sonstigen organischen Kupfersalzen seien Tartrate (I. G., Can. P. 280363/1927), Azetate (Franz. P. 736165/1931), Salizylsäurearylamidabkömmlinge auch mit Hg-, Zn- oder Pb-Salzen (Imp. Chem. Ind., Franz. P. 754414/1933) und Zitrate (Ital. P. 374548/1938) genannt. Die Chem. Fabr. Ludwig Meyer verweist im Österr. P. 141884/1934, Franz. P. 770560/1934 und Brit. P. 421704/1933 u. a. auf Trockenbeizen aus Kupferäthylsulfat. Nach Avondo gewährt Kupfersaccharat Schutz gegen Pilzkrankheiten (Ital. P. 333539/1935). Kupfersalze von Sulfonsäuren bilden den Inhalt des Franz. P. 811675/1936 (N. V. de Bataafsche Petrol. Mij.) und des USA. P. 2159585/1938 (Dearborn). Kupferxanthate in Mischung mit Dialkylxanthogenen bzw. sonstige Schwermetallsalze der Xanthanwasserstoffsäure stellen die USA. P. 2150759/1938, 2173383—384/1937 von Carter und das DRP. 688701/1937 der Chem. Werke Albert (Mengele, Koulen) in den Vordergrund. Die I. G. nennt komplexe Metallalkalihumate (Ammoniumhumat mit Ca, Mg, Cu, Al, Fe, Mn und Mo in Mengen von 1,6—6,4 Proz.) als wirksam (Franz. P. 839876/1938), während sich Dearborn (USA. P. 2201103/1938) für Kupfer-Arsen-Derivate von Anhydriden 2—4fach geschwefelter, ungesättigter, höhermolekularer Monokarbonsäuren ausspricht.

c) Nach den USA. P. 1920008—009/1929 der Bayer-Semesan Co. (Engelmann) bestehen Saatgutbeizen aus Triäthylblei-, Diphenylbleibromid, Tetraphenylblei, Tetraäthylblei mit Merkurioxyd usw. Auch im USA. P. 2044934/1934 und im Austr. P. 22008/1935 (Du Pont, Calcott, Tisdale, Flenner) werden Triäthylbleithiozyanoleat, Diphenylbleidibromid usw. in Vorschlag gebracht. Die American Cyanamid Co. (Migrdichian) macht im USA. P. 1998092/1930 auf Kadmiumxanthat, -phenylzyanamid usw. aufmerksam. Die Dow Chem. Co. (Mills) hält Zinktrichlorphenolat für ein brauchbares Fungizid (USA. P. 1994002/1932). Die Soc. La Littorale (Franz. P. 811696/1936) setzt Zinksalze mit Naphthen- oder Sulfosäuren um. Gegen Kartoffelkäfer soll ein Chromderivat, das sog. Reinecke'sche Salz

$$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]NH_4,$$

bzw. seine Abkömmlinge hochwirksam sein (Du Pont, Kharasch, USA. P. 2062911/1936). Nach Hovy ist Silberproteinat ein oligodynamisches Mittel gegen Aalwürmer (Nature, London **144**, 672, 1939).

G. Metalloidverbindungen organischer Gruppen.

Eine Reihe der hierunter einzugruppierenden Patente ist bereits in den vorstehenden Abschnitten gestreift bzw. gleich Schwefel (Selen), Halogenen und Stickstoff eingehender behandelt worden.

Die I. G. empfiehlt im DRP. 543193/1926, Saatgutbeizen aus arsenhaltigen Stoffen Anthrazenpech-, Naphtholpech-, Naphthalin-Sulfosäuren usw. zuzumischen. Die Winthrop Chemical Co. (Schmidt) stellt Saatgutbeizen nur aus organischen Arsenverbindungen, wie Phenylarsinoxyd, her (USA. P. 1831721/1927), während Dearborn (USA. P. 2159585/1938) Kupfermetaarsenite mit Kupfersulfokarbonaten vereinigt. Die Hart & Co. Ltd. beschreibt Triglyzerinmonoarsenite (Austr. P. 20665/1934). Von der Winthrop Chemical Co. (Rath, Benrath) rührt ein Can. P. 313843/1930 über Thioderivate von Alkylarsinsäuren her. Medcalf und Allan stellen ein Fliegenmittel aus Aryl- oder Alkyl-Halogenarsinen (u. U. mit Kupferoleat) her (Austr. P. 10808/1933). Das Ungar. P. 99060/1928 der I. G. ist hier deswegen bemerkenswert, weil es die Bedeutung der kolloiden Verteilung des Phenylarsinoxyds für Saatgutbeizen unterstreicht. Die Patente von Heinr. Mack Nachf. verwenden nicht nur Schwefel[101]), sondern auch die Sulfide von Arsen, Antimon und Selen (s. a. Abschnitt D), die sie mit Emulgatoren in zykloaliphatischen Aminen, Benzylamin u. dgl. verteilen (Franz. P. 830682/1937, Brit. P. 492412/1937). Die USA. P. 2149249/1937, 2160030/1938 von Nitsche sind inhaltsgleich. Dr. Kerszty & Dr. Wolf und Friedl schlagen Lösungen von Oxychinolinarsenat als Saatgutbeizen vor (Ungar. P. 99041/1928).

Eine Gruppe von I. G.-Patenten erstreckt sich auf siliziumhaltige Organo (Quecksilber)-Verbindungen, wie Methoxyäthylquecksilbersilikat oder Phenylquecksilbersilikat oder entsprechende Organoquecksilberaluminiumkörper (Franz. P. 784329/1935, Dän. P. 51488/1935, Österr. P. 145209/1935). Organische Derivate der Kieselfluorwasserstoffsäure werden seitens der Canadian Industries Ltd. (Salzberg, Bousquet) in Vorschlag gebracht (Can. P. 352760/1933).

Das USA. P. 2019443/1932 der American Cyanamid Co. (Christmann, Jayne) nennt als Verteilungslösung für Schwefel u. a. eine Dikresoldithiophosphorsäure. Nach Angaben der I. G. im Franz. P. 807769/1936 sind Dialkylaminophosphorfluoride Schädlingsmittel. Die Dow Chemical Co. (Bass) gelangt aus Alkylphenolen und $POCl_3$ zu Arylphosphorsäurechloriden (USA. P. 2071017/1936). Seitens der Geigy A. G. (Schweiz. P. 201549/1937, Brit. P. 500386/1937, Franz. P. 842975/1938) werden organische N-P-Körper mit 5-wertigem Phosphor in Vorschlag gebracht (p-Chlorphenoxythiophosphorsäurediamid, Lauryltripiperidin-N-phosphoniumbromid).

H. Verschiedenes.

Es bleiben noch einige Verfahren zu besprechen, die in erster Linie auf Gemische organischer Substanzen abgestellt sind, ohne daß klar erkennbar ist, welche Bestandteile für die beanspruchte Wirkung hauptsächlich maßgebend sind:

[101]) Siehe Abschnitt D: Schwefelhaltige organische Verbindungen.

Schweiz. P. 148037/1920 (Macioce) verwendet bei 140—160° geröstete Preßrückstände von Weintrauben.

Franz. P. 713370/1931 (Kreidl) verwendet schwefelhaltige Viskosekunstseideabwässer.

DRP. 541593/1929 (Block) Blutlausmittel aus Alkohol, Alkalinaphtholat, Nitrobenzol, Methylanilin, Dichlorphenol, Wasser.

Can. P. 293913/1928 (Breyer) Insektizid/Düngemittel aus Myrobolan, $BaCl_2$, Teeröl, Kalk, NH_4CNS.

Franz. P. 744247/1932 (Romosten G. m. b. H.) Bodendesinfiziens aus Destillationsprodukten von Holz oder Kohle oder Benzolderivaten.

Belg. P. 367724/1930 (Casaburi) benutzt alkalische Zellstoffablaugen und Alkalizyanide.

Brit. P. 379550/1931, Franz. P. 724608/1931 (Sachs) Räucherungsmittel aus Nikotinpräparaten, β-Naphthol, Glyzerin und Isobutylalkohol.

USA. P. 1923004/1928 (Seitz, Judson, Spore, Cooney) Insektizidtabletten aus Nikotinsulfat, Salizylsäure, Phenol usw.

J. agric. Sci. **24**, 469 (1934): Martin, Salmon, verschiedene synthetische Lösungsmittel als Fungizide.

DRP. 597769/1933 (Bidlingmeyer) Räucherungsmittel aus Naphthalin, Tieröl, Zeresin, Kresol usw.

Jugosl. P. 11348/1934 (Freund) Vergasen von Verbindungen aus Phenol, Toluol, Naphthalin, Anthrazen usw.

Austr. P. 19452/1934 (Imp. Chem. Ind., Sharp) Insektizid aus $BaSiF_6$, dem Natriumsalz von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfosäure, Formaldehyd bzw. Wasser sowie Leim und quaternären Ammoniumbasen (Zetylpyridiniumbromid).

Russ. P. 46750/1935 (Belugin, Astrachanzew, Blumberg, Bogoljubow) Emulsion aus den Alkaloiden Morphin, Narkotin usw.

Can. P. 355523/1934 (Trinidad Leaseholds Ltd., Berry) Raffinationswaschlaugen der Erdölindustrie usw. mit Phenolen, Merkaptanen und Naphthenen.

USA. P. 2033869—870/1934 (Wingfoot Corp., Smith) Asphaltgummigemische als Baumwachs.

Franz. P. 800927/1935, Brit. P. 448849/1934 (Heyl) Emulsionen von Kautschuk oder Latex als Pflanzenschutzmittel.

USA. P. 2045791/1933 (Naus) benutzt Kohlen- bzw. Holzteerpeche gegen Kartoffelkäfer.

Russ. P. 47864/1933 (Krawzow, Tschelotarew) Mittel aus Steinkohlenstaub und Naphthalin.

Austr. P. 23091/1935 (Bazley) verwendet Natriumresinatlösung mit Phenol, Kresol usw.

USA. P. 2065190/1931 (Hercules Glue Co., Lindstaedt) Alkaloidverbindungen, Guano, Harze.

Jugosl. P. 13771/1936 (Popović) Schädlingsmittel aus Holzteer- und Rizinusöl.

Brit. P. 507902, 508003, 510004/1937 (Spray Base Corp., O'Kane) Glyzeride, Mineralöl, flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, synthetische Amine, Nikotin od. dgl.

USA. P. 2165486/1933 (Union Oil Co. of California, Jewel, Bradley) benutzt Mineralöle, Fettsäuren, sulfonierte Ölsäure und Alkohol, wie Glykol, Zyklohexanol usw. ohne oder mit Zusatz von Alkalisalzen (Allison, USA. P. 2162904/1939).

Ital. P. 374272/1938 (Pollacci, Ciferri, Gallotti) bedient sich komplizierter Gemische aus Kasein, Albumin, Gelatine od. dgl., Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Quecksilberverbindungen und „aktivem" Schwefel (aus Kalziumpolysulfidlösungen und Säure).

Wenn in den Abschnitten A bis H überhaupt erstmalig im Schrifttum versucht worden ist, einen Querschnitt durch das gesamte Teilgebiet der neuzeitlichen organischen Schädlingsmittel zu legen, so geschah dies, um dem Versuch einer Systematik die Wege zu bahnen und zu weisen und um anzudeuten, daß auch hier die Gesetzmäßigkeiten der Kolloidchemie stärker als bisher beachtet werden sollten. Im großen und ganzen schält sich nämlich immer klarer heraus, daß kolloide Substanzen den kristalloiden überlegen sind, daß die direkte Ausfällung von organischen Präparaten auf verdünnenden Streckmitteln empfehlenswert sein kann und daß Feinstverteilung für die Wirksamkeit mit ausschlaggebend ist.

Schlußteil.

Die vorstehenden Zusammenstellungen können nicht besser abgeschlossen werden, als durch einen Hinweis auf die im März 1938 unter der Kenn-Nummer E-425 veröffentlichte Mitteilung des U. S. Department of Agriculture/Bureau of Entomology and Plant Quarantine, in der Fink, Smith, Vivian und Claborn über das Verhalten von 400 synthetischen, organischen Chemikalien gegen Moskitolarven als Testobjekte berichten. Von diesen 400, tabellarisch nachgewiesenen Präparaten sind 220 wirksam genug, um etwa 50 Proz. der Versuchsinsekten innerhalb von 16 Stunden bei einer Konzentration von 100 Teilen auf 1 Million Teile Wasser abzutöten, 23 können als wenigstens so toxisch wie Rotenon angesprochen werden und nur 10 sind ihm deutlich überlegen. Diese 10 sind: Phenothiazin, Phenylmerkaptan, Phenothioxin, p-Tolylmerkaptan, 6-Methylphenothiazin, 4-(p-Bromphenylazo)-resorzinol, 4-(p-Bromphenylazo)-o-kresol, p-(p-Bromphenylazo)-phenol, 4-(2,5-Dichlorphenylazo)-o-kresol, 4-(p-Bromphenylazo)-m-kresol. Im ganzen gesehen lassen jedoch selbst diese ungeheuer fleißigen und bis ins einzelne gehenden Tabellen in systematischer Beziehung keinen Schluß auf irgendwelche zwingenden Zusammenhänge zwischen Konstitution und insektizider Wirksamkeit zu. Als bemerkenswert kann höchstens hervorgehoben werden, daß die 10 wirksamsten Stoffe aromatischen Reihen angehören und daß von ihnen 5 Schwefel bzw. die anderen 5 (OH)-Gruppen sowie Halogen enthalten. Als allgemein gut wirksam werden in einer Schrifttumsübersicht u. a. γ-Thiozyanpropylphenyläther, Trimethylendithiozyanat, Dibenzofuran (Diphenylenoxyd), Dibenzothiophen (Diphenylensulfid), Phenothiazin (Thiodiphenylamin) und Dinitro-6-zyklohexylphenol erwähnt.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1941

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung,
„ 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten, soweit nicht bereits geschehen, um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1940 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen. —

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch wieder darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Tagesnachrichten

Aachen. Prof. Dr. H. Ulich, Technische Hochschule Aachen, der einen Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe als Nachfolger von Prof. Dr. L. Ebert angenommen hat, wurde das Kriegsverdienstkreuz 2. Klasse verliehen.

Berlin. Oberreg.-Rat Dr. K. Stantien, Berlin-Dahlem, stellv. Vorsitzender des VDCh. und stellv. Leiter der Fachgruppe Chemie im NSBDT., feierte am 27. Dezember 1940 seinen 50. Geburtstag.

Dr. phil. habil. E. Cremer, KWI. für Physik, Berlin-Dahlem, wurde zur Dozentin für physikalische Chemie an der Universität Innsbruck ernannt.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, emerit. Ordinarius für theoretische Physik, wurde zum Ehrenmitglied der Leopoldina Carolina in Halle ernannt.

Prof. Dr. M. Bodenstein, emerit. Ordinarius für physikalische Chemie, wurde zum Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Bonn. Dr.-Ing. habil. Dr. med. W. Dirscherl, außerplanm. Professor, Bonn, wurde unter Ernennung zum a. o. Professor in der Medizinischen Fakultät der Lehrstuhl für physiologische Chemie übertragen.

Budapest. Doz. Dr. A. von Buzágh, Leiter der chemisch-technologischen und kolloidchemischen Abteilung des Instituts für allgemeine Chemie an der Universität, wurde zum a. o. Professor ernannt.

Darmstadt. Unser Mitglied, Prof. Dr. E. Zintl, Vorstand des Instituts für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, ist am 17. Januar im Alter von 42 Jahren verstorben.

Halle a. d. S. Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. E. Abderhalden, Halle, wurde zum Ehrenmitglied der Société de Physique et d'Histoire Naturelle in Genf ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Hamburg. Doz. Dr. J. N. Frers, Leiter der Dozentenschaft an der Hansischen Universität Hamburg, wurde zum außerplanm. Professor für Chemie ernannt.

Dr. J. Kühnau, außerplanm. Professor an der Universität Frankfurt a. M., wurde unter Ernennung zum a. o. Professor in der Medizinischen Fakultät der Universität Hamburg der Lehrstuhl für physiologische Chemie übertragen.

Dr. phil. habil. E. Vincke wurde zum Dozenten für physiologische Chemie ernannt.

Innsbruck. Dr. Josef Lindner, o. Professor für Chemie an der Universität, wurde auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Jena. Am 5. März feiert Dr. H. Lüppo Cramer, Mitbegründer der Kolloid-Gesellschaft, Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift seit ihrer Begründung, bekannt durch seine umfangreichen und mannigfaltigen Forschungen über die kolloidchemischen Probleme der Photographie, seinen 70. Geburtstag.

Köln. Dr. K. Alder, außerplanm. Professor an der Universität Köln, wurde unter Ernennung zum o. Professor der Lehrstuhl für Chemie und chemische Technologie übertragen.

Königsberg i. Pr. Dr. habil. H. W. Gonell, Direktor des Werkstoffprüfamtes der Provinz Ostpreußen, wurde zum Dozenten neuer Ordnung ernannt.

München. Dr.-Ing. habil. C. Enders, Technische Hochschule München, wurde zum Dozenten für reine und angewandte Biochemie, insbesondere die Chemie und chemische Technologie der Gärungsgewerbe ernannt.

Dr.-Ing. habil. R. Linke, Technische Hochschule München, wurde zum Dozenten für Chemische Technologie ernannt.

Prof. Dr. G. Scheibe, München, Ordinarius für physikalische Chemie und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule, wurde zum Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Professor Dr. K. Clusius, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität München, wurde zum o. Mitglied der Mathematisch-Naturwissenschaftl. Abteilung der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München gewählt.

Münster. Prof. Dr. Schratz, Münster, Gaubeauftragter der Reichsarbeitsgemeinschaft für Heilpflanzenkunde und Sachberater des Gauamtes für Volksgesundheit, wurde zum stellvertretenden Leiter der Reichsarbeitsgemeinschaft für Heilpflanzenkunde und Heilpflanzenbeschaffung ernannt.

Neuchâtel (Schweiz). Prof. Dr. M. von Montmollin, Extraordinarius für gewerbliche Chemie an der Universität, ist verstorben.

Nürnberg. Die Deutsche Glastechnische Gesellschaft hält am 10. und 11. März 1941 ihre 22. Glastechnische Tagung in Nürnberg ab.

Prag. Privatdoz. Dr. habil. H. Waldmann wurde zum Dozenten für Chemie an der Deutschen Karls-Universität in Prag ernannt.

Stephanskirchen (Oberbay.). Hermann Blau, der Erfinder des Blaugases, vollendete am 21. Januar 1941 das 70. Lebensjahr.

Stuttgart. Dr. phil. habil. A. Schneider, Stuttgart, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Jahresabschluß für 1940

der Kolloid-Gesellschaft.

Die zu Anfang eines jeden Jahres vorgesehene Prüfung der Kassenbewegung und der Vermögenslage der Kolloid-Gesellschaft wurde am 28. Januar d. J. durch die Revisoren, Herrn Prof. Dr. A. Simon und Herrn Prof. Dr. E. Manegold, Dresden, für das abgelaufene 18. Geschäftsjahr vorgenommen.

Das Ergebnis der Prüfung wurde durch untenstehende Notiz festgelegt.

Der ausführliche Bericht über die Einnahmen und Ausgaben der Gesellschaft, sowie deren Vermögenslage, wurde dem 1. Vorsitzenden der Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig, übergeben.

Der folgende Auszug aus dem Rechnungswerk vermittelt den Gesellschaftsmitgliedern einen Überblick über die Lage:

A. Kassenbewegung.

Kassenbestand am 1. 1. 1940	RM 544.68	Gesamtausgaben	RM 1701.48
Gesamteinnahmen	„ 3227.31	Bestand am 31. 12. 1940. . .	„ 2070.51
	RM 3771.99		RM 3771.99

B. Gesellschaftsvermögen.

Barvermögen	RM 2070.51	Gesamtvermögen am 31. 12. 1940	RM 12744.21
Außenstände	„ 443.70		
Effekten (zum Kurs vom 31. 12. 1940) . . .	„ 10230.—		
	RM 12744.21		RM 12744.21

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Protokollnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

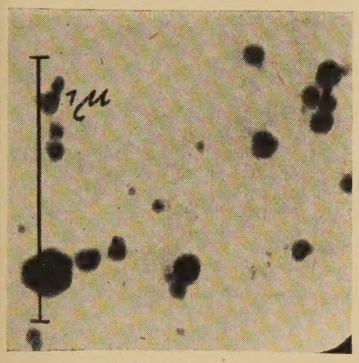
Dresden, den 28. Januar 1941.

A. Simon, E. Manegold.

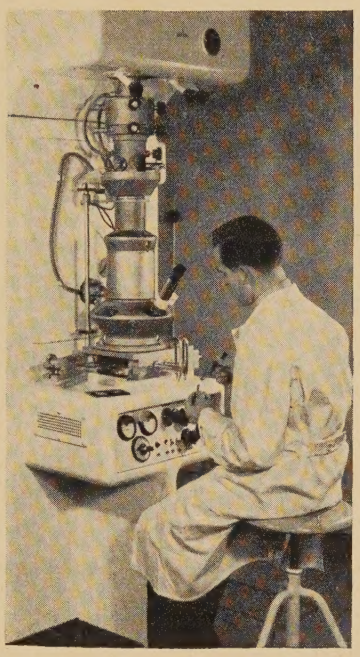
SIEMENS

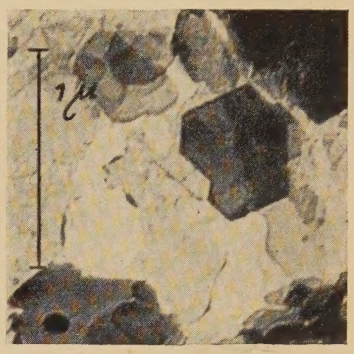
ÜBERMIKROSKOP

nach Ruska und v. Borries

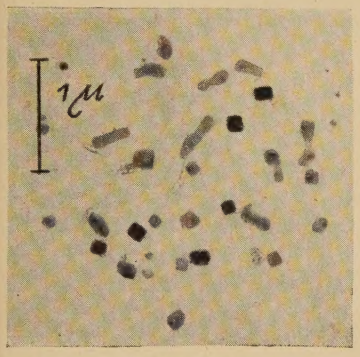


Kolloides Silber

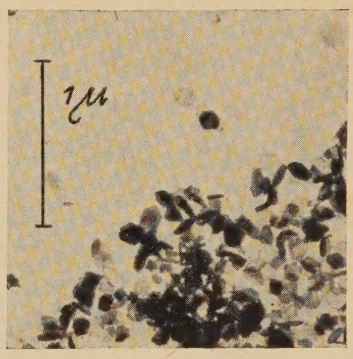




Zettlitzer Kaolin



Zigarrenrauch



Chromoxyd

Für mikroskopische Untersuchungen, die in das Gebiet der bisher „ultravisiblen" Strukturen fortgesetzt werden sollen, steht heute das Übermikroskop zur Verfügung. Es dient als

FORSCHUNGS-INSTRUMENT

für die Kolloidchemie, Silikatforschung, Farbstoffuntersuchung, Technik der Staube und Rauche und für die Faserstoffkunde, in der Biologie zur Strukturforschung, Hämatologie, Bakteriologie und Virusforschung · Seine Vorzüge: Auflösungsvermögen 5 bis 10 mµ · Helle Schirmbilder bei 4000- bis 40000facher Vergrößerung · Exposition der Platte 1 Sekunde Strahlspannung bis zu 85 kV, daher gute Objektdurchdringung · Wechsel des Objekts und der Platte je 1 Minute · Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereoaufnahmen · Bequeme Bedienung des Gerätes im Sitzen

L1E 017

SIEMENS & HALSKE AG · WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

---

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Einbanddecken

für den **Band 92/93** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Soeben erschien:

Grundriß der Farbenlehre

der Gegenwart

Von **Dr.-Ing. Manfred Richter**
Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, Abteilung Faserstoffe

unter Mitarbeit von

Dr. med. Ingeborg Schmidt und **Dr.-Ing. Albert Dresler**
Luftfahrtmed. Forschungsinst. des Reichsluftfahrtministeriums, Berlin — Osram G. m. b. H., Komm.-Ges., Berlin

XII, 226 Seiten, mit 120 Abbildungen und 18 Tabellen. (1941) Preis RM 15.—, gebunden RM 16.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 51)

Inhalt (Hauptkapitel):

A. Grundbegriffe — B. Die Gesetze der additiven Farbmischung — C. Die Helligkeit der Farben — D. Physik der Farbe — E. Spektrumseichung — F. Physiologie des Farbensehens (von I. Schmidt) — G. Pathologie des Farbensehens. Theorien des Farbensehens (von I. Schmidt) — H. Gegenfarben — I. Kennzahlen für den Farbreiz — J. Farbmeßverfahren und Farbmeßgeräte — K. Empfindungsgemäße Farbordnung — L. Heterochrome Photometrie (von A. Dresler) — M. Die farbige Beleuchtung — N. Aus der Anwendung der Farbenlehre und Farbmessung — Anhang — Schrifttum — Namen- und Sachverzeichnis

Da der Fachmann bisher eine moderne Zusammenfassung des Erkenntnisstandes der Farbenlehre in deutscher Sprache vermißte, hat der Verfasser in dem vorliegenden Bändchen eine Einführung in Ansichten, Ziele, Arbeitsweise und Anwendungen der neuzeitlichen Farbenlehre gegeben. Er berücksichtigt neben den theoretischen Grundlagen besonders die Frage der Farbkennzeichnung, -ordnung und -messung als wichtigste Anwendungsgebiete jeder Farbenlehre. Damit wird das Buch gleichzeitig ein Führer durch die Fülle der Meßverfahren und -geräte.

Der Frage der „reizmetrischen" und der „empfindungsgemäßen" Kennzahlen für den Farbeindruck ist im Hinblick auf die moderne Forschung besondere Beachtung geschenkt worden. Die Farbenlehre als theoretische Grundlage der Farbenreproduktion in Photographie, Buchdruck und Fernsehen erfährt eine eingehende Würdigung.

Die auf dem Gebiet des Farbensehens bereits bekannte Physiologin I. Schmidt hat die Bearbeitung der beiden Kapitel über das normale Farbensehen und dessen pathologische Abarten übernommen. Diese modernen Darstellungen gewinnen noch dadurch an Wert, daß sie, dem Rahmen des Buches entsprechend, die Begriffswelt des Physiologen mit der des Farbentheoretikers und -praktikers in glücklicher Weise verbinden.

Das Sonderkapitel über den Helligkeitsvergleich von Farben, über die „heterochrome Photometrie", stammt aus der Feder eines führenden deutschen Photometrikers, A. Dresler.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

E950

Nitrozellstoff

für Lederlacke, Kabellacke, Bleistiftlacke, Zaponlacke und andere mehr.

Im Spritz-, Streich-, oder Tauch-Verfahren aufgebracht, ergeben Lacke aus unseren hochviskosen Collodiumwollen E 950, E 1160 und E 1440 einen besonders elastischen, zähen und widerstandsfähigen Film. Wir können jederzeit liefern.

Collodiumwollen

der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

Geräte für Filtration und Dialyse

Grand Prix Paris 1937

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Niederdruck-Pumpe

nach Höppler

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

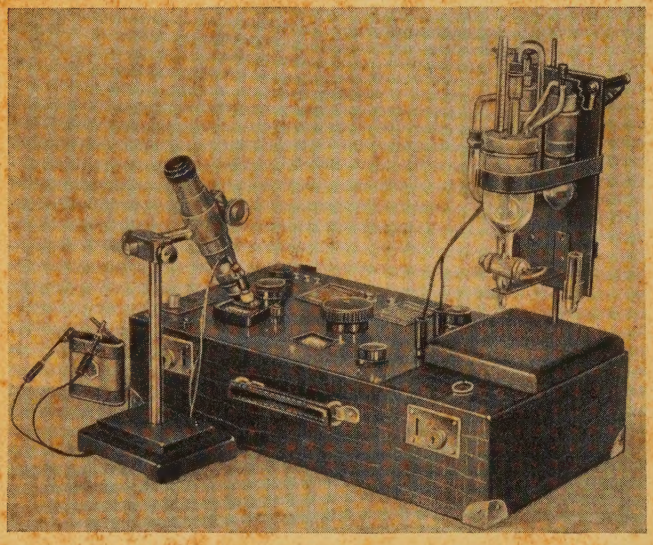
DR. B. LANGE

DR.B.LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

Hellige Universal-Potentiometer



mit Glaselektrode und Galvanometermikroskop zur genauesten p_H-Bestimmung in Wasch- und Reinigungsmitteln nach den Grundsätzen der Reichsstelle für industrielle Fettversorgung und der Reichsstelle „Chemie" (Genauigkeit $^2/_{100}$ p_H).

Hellige Komparator mit Farbscheiben zur raschen und einfachen Ausführung von p_H-Messungen (Genauigkeit $^1/_{10}$ p_H).

Photozellen-Kolorimeter, Duboscq-Kolorimeter, Hellige Geissler-Polarograph, Vitaminometer, Elektrophorese-Apparatur nach Tiselius.

Verlangen Sie Liste 11 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftlicher Apparate, Freiburg i. Br.

Emil Pfaudler und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

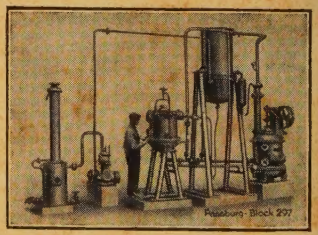
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Extraktions- und Eindampfanlage

Diesem Heft liegen 3 Prospekte bei: von der Akademischen Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges., Leipzig, über Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen; — von der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., über Abderhalden, Physiologisches Praktikum, 4. Aufl. und de Rudder und Linke, Biologie der Großstadt.